

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE UN SISTEMA FISCOQUÍMICO
EXPERIMENTAL PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
CONTAMINADAS POR METALES PESADOS Y OBTENCIÓN DE SUS
PARÁMETROS ÓPTIMOS**

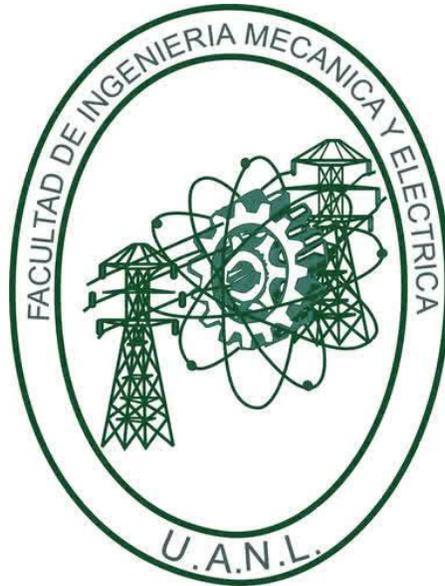
POR

ING. QUÍM. ALEJANDRO ANDRADE MICHEL

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA DE SISTEMAS**

NOVIEMBRE, 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE UN SISTEMA FISICOQUÍMICO
EXPERIMENTAL PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
CONTAMINADAS POR METALES PESADOS Y OBTENCIÓN DE SUS
PARÁMETROS ÓPTIMOS**

POR

ING. QUÍM. ALEJANDRO ANDRADE MICHEL

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA DE SISTEMAS**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

NOVIEMBRE, 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis *Análisis estadístico de un sistema fisicoquímico experimental para tratamiento de aguas residuales contaminadas por metales pesados y obtención de sus parámetros óptimos* realizada por el alumno Ing. Quim. Alejandro Andrade Michel, con número de matrícula 1423465, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería de Sistemas.

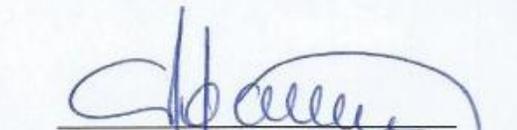
El Comité de Tesis



Dr. José Arturo Berrones Santos
Director

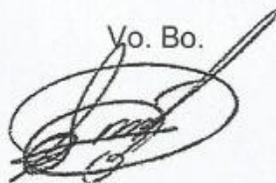


Dra. Satú Elisa Schaeffer
Revisora



Dra. Mónica María Alcalá Rodríguez
Revisora

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, a noviembre de 2017

PRÓLOGO-AGRADECIMIENTOS

Al haber egresado como ingeniero químico me parece de vital importancia que los procesos de las industrias, sobre todo las que generan residuos que desembocan de alguna manera en el medio ambiente, sean lo más eficientes posibles. Además de que se cumplan las normas establecidas por los organismos como la Secretaría del medio ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en México, se generen innovaciones que ayuden a extraer la máxima cantidad de elementos dañinos para el ambiente y por ende para el ser humano. Dicho lo anterior, este trabajo busca apoyar los esfuerzos realizados por la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) en el estudio de la extracción de los metales pesados contenidos en las aguas residuales de las industrias, en específico la industria galvánica, a través de un trabajo conjunto entre los investigadores de la facultad antes citada y el equipo de investigación formado en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica aportando tanto en nuevas propuestas en el área de las herramientas computacionales para el análisis de muestras, así como en el análisis estadístico riguroso.

Agradecemos la colaboración de la Dra. Mónica María Alcalá y el M.C. Luis Alejandro Benavides, así como a la Facultad de Ciencias Químicas por proporcionar los laboratorios e instrumentos involucrados en la realización del experimento.

DEDICATORIA:

A:

- Mi padre Lorenzo Andrade Silva (QEPD) por haberme ayudado a formarme como un caballero y alentarme a culminar mis estudios recordándome que “si las cosas que valen la pena fueran fáciles, cualquiera las haría”.
- Mi madre Silvia Yolanda Michel Rentería por ayudarme a formarme como el ser humano que soy, por haber creído en mí, por todos aquellos sacrificios que realizó y enseñarme que la vida puede llegar a ser difícil, pero puedes elegir entre quejarte o mantenerte estoico y hacer algo para mejorarla.
- Mis hermanas América Yolanda Andrade Michel y Alondra Lizeth Andrade Michel por toda la ayuda y tolerancia que mostraron durante mi travesía.
- Toda la Familia Michel, haciendo un especial énfasis en cuatro personas en particular: Salvador Michel Rentería por ser un modelo más a seguir como ser humano y como caballero, por su apoyo moral y económico en los momentos más complicados de mi vida. A Ricardo Alberto Michel Rentería por darme a mí y a mi familia ánimos y ayuda. A Minerva Angélica Michel Rentería por estar ahí siempre para mi familia y apoyarnos sin pedir nada a cambio y, por último, pero no por ello menos importante, a mi abuela Yolanda Rentería Espinoza por su apoyo incondicional durante todo el camino y tiempo que duró esta aventura.

- Todos aquellos amigos como Luis Tadeo Ibarra, Jenny Tinoco, Johanna Elizabeth Vega, Saúl Luna Miranda, Daniela Barragán, Jaime Jahy Garza, Eduardo Escamilla, José de Jesús Gonzales Luna, Daniel Olivo, Gerardo González, entre tantos más que conocí durante mis estudios de ingeniería química y me apoyaron y alentaron a continuar con mi estudio de maestría en ingeniería de sistemas.
- Todos mis maestros tanto de la carrera de ingeniería química, quienes me inspiraron cada que asistía a sus clases y me motivaron a continuar estudiando, como a los doctores del posgrado quienes me mostraron todo un mundo nuevo de posibilidades y conocimientos.
- Todos mis compañeros que conocí durante el posgrado, en especial a René Pérez González y Michel Abraham Herrera quienes fueron mis compañeros de generación.
- Todos aquellos familiares y amigos que no recordé al momento de escribir esto. Ustedes saben quiénes son.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	5
SÍNTESIS DE LOS ANTECEDENTES.....	5
SÍNTESIS DE LA METODOLOGIA EXPERIMENTAL	5
SÍNTESIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	6
SÍNTESIS DE LAS CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	7
Para el conjunto de datos denominado Grupo A	7
Para el conjunto de datos denominado Grupo B	7
Síntesis de las recomendaciones	8
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	9
CUERPO DE LA TESIS.....	11
ANTECEDENTES	11
Conceptos.....	12
Motivaciones.....	15
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS:.....	17
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	17
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	18
Resultados del análisis del conjunto de datos llamado Grupo A.	18
Conclusiones con respecto al análisis de los datos Grupo A.....	23
Obtención del Grupo B de datos.....	25
Resultados del análisis del conjunto de datos llamado Grupo B	29
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	34
Conclusiones para el conjunto de datos denominado Grupo A	35
Conclusiones para el conjunto de datos denominado Grupo B	36
Recomendaciones:.....	37
LISTA DE SÍMBOLOS	39
BIBLIOGRAFÍA.....	40
ÍNDICE DE FIGURAS.....	42
ÍNDICE DE CUADROS.....	43

RESUMEN

SÍNTESIS DE LOS ANTECEDENTES

Existen investigaciones para extraer metales pesados de aguas residuales industriales, una de ellas se llevó a cabo en la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ); en la que se determina al cloruro férrico (FeCl_3) como el mejor coagulante inorgánico para la precipitación química [1]. Además, se proponen parámetros con los cuales se logra formar la mayor cantidad de partículas del tamaño idóneo para ser extraídas. El proceso estudiado consiste en depositar un determinado volumen de agua contaminada con metales pesados en un contenedor, agregar una cantidad específica del coagulante inorgánico antes mencionado y, mediante la agitación a través de un dispositivo mecánico, propiciar la formación de partículas, floc, de un tamaño específico para extraerlas mediante un método físico como la sedimentación.

Esta tesis es un análisis estadístico riguroso de los datos (Grupo A) capturados por el equipo de la FCQ donde se consideran como factores la velocidad de agitación y el tiempo de agitación. Sin embargo, al realizar el análisis resultó necesario generar otro conjunto de datos, Grupo B, para posteriormente realizar otro análisis estadístico riguroso.

SÍNTESIS DE LA METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Con los datos del “Grupo A” se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) con una observación por celda. Al realizar dicho análisis resultó que la velocidad de agitación era un factor que modificaba la cantidad de partículas del tamaño deseado, pero no contábamos con datos suficientes para saber si existía alguna interacción entre los factores, por lo que se solicitó una colaboración para rehacer el experimento, pero con ciertas modificaciones para facilitar el análisis de los

factores involucrados. Entre las modificaciones están, incrementar el tiempo de la corrida hasta 30 minutos; obtener dos observaciones por celda y, generar un diseño de experimentos de dos factores con dos observaciones por celda. Además, se requirió cambiar una de las velocidades antes estudiadas, 20 rpm, debido a que no se contaba con el mismo aparato, por lo que las velocidades son a 25 rpm y 40 rpm.

Los resultados de las muestras del experimento se analizan a través de un microscopio óptico y, con la ayuda de herramientas computacionales, se obtienen los datos, denotados como “Grupo B”, para realizar un análisis de varianza (ANOVA) con dos observaciones por celda.

SÍNTESIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIONES

Primero fue analizado el “Grupo A” y se encontró que el factor de la velocidad de agitación era el único factor que influía en la variable respuesta. Sin embargo, no era posible demostrar si existía una interacción entre los factores debido a que los datos eran insuficientes, por lo que se necesitó rehacer el experimento, pero modificando ciertas características para con ello obtener más información.

Al realizar el análisis de varianza de dos factores y dos observaciones por celda para el nuevo conjunto de datos, Grupo B, se encontró:

- La velocidad de agitación es un factor que afecta a la variable respuesta.
- El tiempo de agitación no afecta a la variable respuesta.
- No existe interacción entre los factores.

SÍNTESIS DE LAS CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Para el conjunto de datos denominado Grupo A

Se concluye que (con un grado de confiabilidad del 95%, y un nivel de significancia $\beta = 0.05$):

- La velocidad genera un efecto en la cantidad de partículas deseadas.
- El tiempo no tiene efecto en la cantidad de partículas deseadas.
- Debido a que no se tenían suficientes réplicas no podemos estudiar la existencia de la interacción entre los factores.

Existe la sospecha de una interacción entre la velocidad y el tiempo por el tipo de proceso. Sin embargo, debido a que no se contaba con las suficientes observaciones por celda para detectar si existía una interacción entre los factores, fue necesario generar una mayor cantidad de datos y, es por ello que se realizó un segundo diseño de experimentos con algunos ajustes.

Para el conjunto de datos denominado Grupo B

Para el primer modelo lineal, se concluye que (con un grado de confiabilidad del 95%, $\beta = 0.05$):

- Existe evidencia suficiente con un nivel de significancia de 0.05, para concluir que la velocidad de agitación es un factor que influye en la variable respuesta.
- Existe evidencia suficiente con un nivel de significancia de 0.05, para concluir que el tiempo de agitación no influye en la variable respuesta.
- Existe evidencia suficiente con un nivel de significancia de 0.05, para concluir que no existe una interacción entre los factores y por ello tampoco influye en la variable respuesta.

Para el segundo modelo lineal, se concluye que (con un grado de confiabilidad del 95%, $\beta = 0.05$):

- Existe evidencia suficiente con un nivel de significancia de 0.05, para concluir que la velocidad de agitación es un factor que influye en la variable respuesta.
- Existe evidencia suficiente con un nivel de significancia de 0.05, para concluir que no existe una interacción entre los factores y por ello tampoco influye en la variable respuesta.

Se concluye que la velocidad es el factor que influye en la obtención de partículas del tamaño deseado; 25 rpm es la velocidad que genera mejores resultados y, en términos prácticos, es una opción energéticamente más viable debido a un esfuerzo menor para movilizar un agitador en un contenedor de gran capacidad. Sin embargo, el hecho de que el tiempo no sea un factor importante, implica que estos sistemas se encuentran en un estado en equilibrio debido a la gran cantidad de energía que se suministra en éste en tan poco tiempo.

Síntesis de las recomendaciones

La recomendación para un trabajo futuro es analizar el sistema con una mayor variedad de velocidades de agitación como, por ejemplo: 5 rpm, 10 rpm, 15 rpm, para estudiar el comportamiento de la formación de partículas del tamaño deseado y, realizar las pruebas necesarias para saber si el tiempo es un factor que influye bajo estas condiciones. Si se encontrase que tanto la velocidad como el tiempo influyen en nuestra variable respuesta, se buscaría una correlación entre estos factores y, se realizaría un estudio de superficie de respuesta para encontrar una combinación de éstos que dé como resultado un valor óptimo, es decir, a qué velocidad de agitación y en qué tiempo se genera la mayor cantidad de partículas de tamaño adecuado para su remoción.

INTRODUCCIÓN GENERAL

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad alta, generalmente son tóxicos para los seres humanos y según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), son el arsénico (As), cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), plata (Ag), cadmio (Cd), mercurio (Hg), titanio (Ti), selenio (Se) y plomo (Pb) [2].

Entre las principales fuentes de contaminación se encuentran la minería, la metalúrgica, la agricultura, los vehículos automotores y el aporte natural en ciertos acuíferos. En México, existen reportes de la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como en ambientes costeros y marinos, donde se ha detectado la acumulación de metales tóxicos en tejidos de peces y moluscos de consumo humano [3]. Sin embargo, en los residuos domésticos, el cual ya en sí mismo es un problema de las sociedades modernas, aproximadamente el 10% está compuesta de metales. Si ésta fuese confinada, implicaría un costo; si fuese enterrada (disposición final, fuera de la regulación), podrían contaminar las aguas subterráneas, o si fuesen incineradas podrían contaminar la atmósfera al liberar algunos de los metales volátiles [2].

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente contaminando el agua, los suelos y el aire acumulándose en seres vivos que posteriormente ingerimos y pueden provocar síntomas de intoxicación. Las ingestiones de alimentos contaminados representan el mayor riesgo de intoxicación debido a su biotransformación y magnificación biológica a través de la cadena trófica [2]. Esta cadena describe el proceso de transferencia de sustancias nutritivas a través de las diferentes especies de una comunidad

biológica en el que cada uno se alimenta del precedente y es alimento del siguiente [4].

Esta tesis estudia la extracción de metales pesados en las aguas residuales provenientes de la industria galvánica. Mediante la adición del coagulante inorgánico en el agua residual contenida en algún recipiente, y mediante la agitación de ésta, se busca propiciar la formación de partículas que sean capaces de ser extraídas de manera mecánica.

Con datos capturados por la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) para identificar el mejor coagulante inorgánico y un tiempo estimado donde se puedan extraer la mayor cantidad de metales, esta tesis contribuye con un análisis estadístico de los mismos.

CUERPO DE LA TESIS

ANTECEDENTES

Se realizó una investigación para extraer metales pesados de aguas residuales industriales en la Facultad de Ciencias Químicas, en la que se determina al cloruro férrico (FeCl_3) como el mejor coagulante inorgánico para la precipitación química [1]. Además, se propone un tamaño de partícula de 50 micras para que actúe la fuerza de gravedad y poder usar el método de sedimentación para separar los metales pesados.

El proceso, en términos simples, consiste en depositar un determinado volumen de agua contaminada por metales pesados en un contenedor, agregar una cantidad específica del coagulante inorgánico antes mencionado y, mediante la agitación a través de un dispositivo mecánico, propiciar que los metales se aglomeren formando partículas del tamaño idóneo para su extracción mediante procedimientos físicos.

La primera contribución de esta tesis es un análisis estadístico riguroso con los datos del Grupo A, que consideran como factores la velocidad de agitación (20 y 40 revoluciones por minuto, rpm) y el tiempo de agitación (de uno a diez minutos). La segunda aportación es el diseño experimental para la captura de un segundo conjunto de datos (Grupo B), basado en las conclusiones del análisis del Grupo A, y su análisis estadístico.

Conceptos

El proceso de coagulación-floculación consiste en combinar a su vez dos procedimientos:

- La coagulación que tiene por objetivo facilitar la aglomeración de las partículas que estén suspendidas en el volumen de agua a través de la inyección y dispersión rápida de productos químicos.
- La floculación que tiene por objetivo favorecer el contacto entre las partículas mediante la agitación moderada del agua. Estas partículas se aglutinan para formar una partícula de mayor tamaño, llamada floc, que pueda ser fácilmente eliminado por los procedimientos físicos como la decantación y la filtración.

Es muy importante que los procedimientos de coagulación y floculación sean utilizados correctamente, ya que la producción de un floc grande lo hace frágil causando que éste se rompa en pequeñas partículas y, los floc muy pequeños producen una decantación insuficiente. Estas partículas en suspensión requieren de un tamaño entre 10 micrómetros y 10 milímetros para ser eliminados por los tratamientos de separación física como la decantación y la filtración [5].

La sedimentación se trata de una operación de separación sólido-fluido en la que las partículas sólidas de una suspensión, más densas que el fluido, se separan de éste por la acción de la gravedad. En algunos casos, como cuando existen fuerzas de interacción entre las partículas y éstas son suficientemente pequeñas (suspensiones de tipo coloidal), la sedimentación natural no es posible, debiendo antes proceder a la floculación o coagulación de las partículas. Para que la sedimentación sea viable en la práctica, el tamaño de las partículas y su concentración en la suspensión deben tener unos valores mínimos, del orden de 1-10 micras y 0,2% de sólido en la suspensión [6].

R es un software gratuito para el análisis estadístico de datos considerado como uno de los más interesantes debido a la vasta variedad de métodos estadísticos que cubre y, a las capacidades gráficas que ofrece. Funciona mediante comandos, pero existe un paquete llamado Rcmdr que permite utilizar R con la sola utilización del ratón (véase la figura 1).

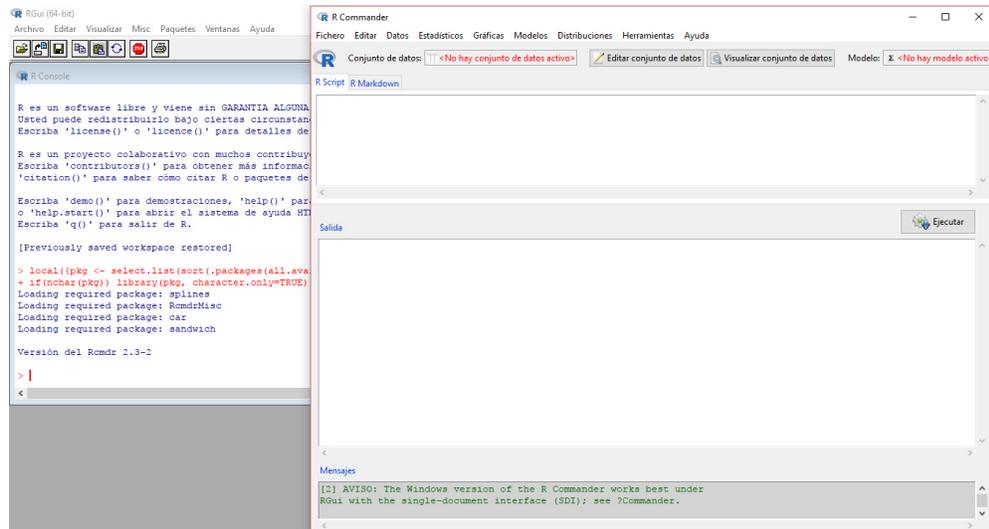


Figura 1 Captura de pantalla de las interfaces del lenguaje de programación R

En la interpretación de los resultados del Grupo B, se contrastan los valores P_r obtenidos en los análisis de varianza de los diferentes modelos propuestos con el nivel de significancia (β). Si, el valor P_r es menor al nivel de significancia ($P_r < \beta$), se concluye que el factor estudiado afecta a la variable respuesta.

El análisis de la varianza (ANOVA, ANalysis Of VAriance, según la terminología inglesa) es un conjunto de técnicas estadísticas usadas en relación con un diseño experimental particular. Para determinar qué tipo de ANOVA es apropiado, debemos conocer las relaciones entre los factores y las unidades experimentales a las cuales se aplican dichos factores. Así, el ANOVA puede dividirse según si los efectos son fijos, aleatorios o mixtos. Los primeros se refieren a aquellos que han sido elegidos de antemano por el investigador. Son aleatorios, en cambio, cuando la elección se ha hecho al azar dentro de un

conjunto de infinitos elementos posibles, usado en el análisis del error relacionado a métodos de medición. El ANOVA de una vía puede ser de efectos fijos o de efectos aleatorios; el ANOVA de dos vías, además puede ser de tipo mixto. Otros diseños son ANOVA factorial (cuando hay varios factores que pueden influir sobre el resultado) o ANOVA para medidas repetidas (cuando el grupo de estudio es sometido a condiciones diferentes, frecuentemente a lo largo del tiempo); esto no incluye a las mediciones seriadas donde las condiciones no cambian [7].

Los datos del Grupo A requieren de un ANOVA para un modelo de dos factores y una observación por celda (véase cuadro 1 y cuadro 2).

Cuadro 1 Recopilación de ecuaciones para análisis de varianza de un modelo de dos factores y una observación por celda (parte 1).

Fuente de variación	Suma de cuadrados (SS _x)	Grados de libertad
Renglones (factor a)	$SS_a = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i.}^2}{b} - \frac{y_{..}^2}{ab}$	a-1
Columnas (factor b)	$SS_b = \sum_{j=1}^b \frac{y_{.j}^2}{a} - \frac{y_{..}^2}{ab}$	b-1
No Aditividad (N)	$SS_N = \frac{\left[\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij} y_{i.} y_{.j} - y_{..} \left(SS_a + SS_b + \frac{y_{..}^2}{ab} \right) \right]}{abSS_aSS_b}$	1
Residual	$SS_{residual} = SS_{total} - SS_a - SS_b$	-----
Error	$SS_{error} = SS_{residual} - SS_N$	(a-1)(b-1)
Total	$SS_{total} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij}^2 - \frac{y_{..}^2}{ab}$	ab-1

Cuadro 2 Recopilación de ecuaciones para análisis de varianza de un modelo de dos factores y una observación por celda (parte 2).

Fuente de variación	Cuadrado medio (MS _x)	F _o
Renglon (factor a)	$MS_a = \frac{SS_a}{a - 1}$	$\frac{MS_a}{MS_{error}}$
Columnas (factor b)	$MS_b = \frac{SS_b}{b - 1}$	$\frac{MS_b}{MS_{error}}$
No Aditividad (N)	$MS_N = \frac{SS_N}{1}$	$\frac{MS_N}{MS_{error}}$
Residual	-----	-----
Error	$MS_{error} = \frac{SS_{error}}{(a - 1)(b - 1)}$	-----
Total	-----	-----

El valor de a y de b dependen de los niveles de los factores, para los datos del Grupo A se tiene que la velocidad de agitación es el Factor A, mientras que el tiempo de agitación es el Factor B. Dado que se estudian dos velocidades y ocho tiempos, a=2 y b=8. La suma de las observaciones en el renglón i y, la suma de las observaciones en el renglón j se denotan como y_{i.} & y_{.j} respectivamente. Además, y_{..} es la suma de todas las observaciones.

Motivaciones

Como principal referencia y motivación se tiene la investigación realizada por el equipo de trabajo de la Facultad de Ciencias Químicas, (Regalado et al), presentando una alternativa para remover metales pesados de aguas residuales, utilizando un agente coagulante inorgánico el cual es sometido a prueba dentro de una solución cuyo pH y composición química es idéntica al agua residual proveniente de la industria galvánica. En este estudio se concluye que el cloruro férrico es el coagulante que mostraba mejores resultados para la remoción de

metales pesados. Además, se concluye que existen tiempos donde se observa un incremento de tamaño en las partículas y otros donde éstas disminuían [1].

Una investigación en donde se evalúan las ventajas y limitantes de varios tipos de procesos fisicoquímicos, entre ellos coagulación-floculación, concluye que existe un alto costo debido al consumo de productos químicos y al proceso adicional para convertir los sedimentos tóxicos en un lodo estabilizado [8].

Las cáscaras de huevo, arroz y coco, entre otras, son materiales derivados de residuos orgánicos comunes de otras industrias, consideradas como una alternativa a los coagulantes inorgánicos [9]. La cáscara de coco registra buenos resultados bajo diferentes efectos como la temperatura, el pH de la solución, la concentración inicial de los metales en la solución y el tiempo de contacto [10].

Existe bibliografía sobre optimización mediante el análisis de superficie de respuesta de procesos de coagulación-floculación (aglomeración y rompimiento). Un ejemplo del uso de este análisis se encuentra en optimizar la coagulación-floculación en las aguas residuales provenientes de la industria textil [11]. Esta industria es considerada como uno de los sectores más contaminantes en base a la composición de sus efluentes y el volumen de descarga de éstos. Sin embargo, los parámetros que se busca optimizar son el pH inicial de la solución y la concentración inicial del colorante. Otro ejemplo se encuentra en la industria del papel [12], en este estudio los parámetros que se optimizan son la dosificación del coagulante y el pH inicial. Ambos estudios lograron determinar qué factores influían en sus respectivas variables respuesta.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS:

Hipótesis: La velocidad y el tiempo de agitación son factores que afectan la formación de partículas mayores o iguales a 50 micras en el proceso de coagulación-floculación.

Los objetivos que se pretenden lograr mediante el análisis estadístico riguroso son:

- Determinar si los factores elegidos afectan a la formación de partículas mayores o iguales a 50 micras.
- Determinar si existe una relación entre la velocidad y el tiempo en el proceso de remoción química.
- Determinar qué combinación de velocidad y tiempo de agitación, maximizan el tamaño de partícula, así dando un resultado óptimo en la extracción de metales pesados

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- Se realizó un análisis de varianza a los datos del Grupo A.
- Se hizo un diseño de experimentos tomando en cuenta los mismos factores (velocidad y tiempo), pero extendiendo el tiempo a 30 minutos. Las velocidades son a 25 y 40 revoluciones por minuto y se busca generar dos réplicas para ver el comportamiento de los factores en caso de que existiese una interacción entre éstos.
- Para la obtención de las imágenes de las muestras necesarias para extraer los datos, identificados como Grupo B, se utilizó un microscopio óptico en el laboratorio de materiales localizado en el edificio CELAES de la Facultad de Ciencias Químicas.
- Mediante herramientas computacionales desarrolladas por Luis Alejandro Benavides de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, se analizaron las imágenes y se obtuvo el Grupo B de datos.

- Se realizaron análisis de varianza de dos factores utilizando el programa R y con ello se generaron las conclusiones y sugerencias para el trabajo futuro.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Resultados del análisis del conjunto de datos llamado Grupo A.

Cuadro 3 Datos Grupo A, frecuencia de las partículas obtenidas a determinada velocidad y tiempo

	velocidad (20 rpm)								velocidad (40 rpm)							
	tiempo(minutos)								tiempo(minutos)							
tamaño de partícula	1	2	3	4	5	6	7	10	1	2	3	4	5	6	7	10
50	8	9	13	12	12	5	9	7	1	6	2	6	3	2	7	12
55	0	8	10	6	3	9	9	3	4	10	4	1	0	1	5	6
60	5	6	8	10	6	3	5	2	1	6	1	5	5	1	5	7
65	0	8	10	4	9	6	9	0	2	7	3	4	0	2	3	9
70	0	11	4	6	4	3	4	1	3	5	0	5	3	1	2	3
75	7	6	5	12	18	9	7	2	2	6	2	1	2	2	1	3
80	5	7	2	2	5	6	3	2	3	4	2	1	1	0	1	3
85	0	0	3	4	4	2	1	2	3	3	1	4	2	1	1	5
90	0	8	3	2	3	1	3	0	0	2	0	1	1	0	3	1
95	5	0	0	8	1	1	2	1	2	3	0	1	2	0	2	3
100	5	6	3	4	1	1	3	1	1	1	0	1	4	1	2	1

Los valores son datos promedio del experimento lo cual implica que para interpretar los datos debemos realizar un análisis de varianza (ANOVA) para dos factores con una observación por celda. En este análisis de varianza, suponiendo que ambos factores son fijos, se sabe que el efecto de la interacción de los dos factores y el error experimental no pueden separarse de alguna manera obvia, por consiguiente, no se cuenta con pruebas para los efectos principales a menos que el efecto de la interacción sea cero, es decir, estamos suponiendo que no existe interacción entre los factores.

Cuadro 4 Resultados obtenidos mediante el ANOVA para modelo de dos factores con una sola observación por celda (una réplica).

	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	F ₀	F _{0.05,v1,v2}	Hipótesis Nula (H ₀)
Factor Velocidad	2116.00	1	2116.00	5.66	5.99	No se rechaza
Factor Tiempo	1671.75	7	238.82	0.64	4.21	No se rechaza
No Aditividad	26.13	1	26.13	0.07	5.99	No se rechaza
Error	2241.87	6	373.65			
Total	6055.75	15				

Se tiene que $F_0 < F_{0.05, v1, v2}$ lo que implica que existe evidencia suficiente, con un grado de significancia del 0.05, para decir que la velocidad y tiempo no tienen un efecto en la cantidad de partículas formadas con un tamaño mayor o iguales a 50 micras. Sin embargo, es importante analizar si existen datos atípicos. Una manera empírica de encontrarlos es analizar los residuos estandarizados utilizando las siguientes ecuaciones:

$$d_{ijk} = \frac{e_{ijk}}{\sqrt{MS_{error}}}, \quad (ec. 1)$$

$$e_{ijk} = y_{ijk} - \hat{y}_{ijk}, \quad (ec. 2)$$

si los errores (e_{ijk}) tienen una distribución normal con media cero y varianza (desconocida) iguales, entonces los residuos estandarizados (d_{ijk}) deben aproximar una distribución con media cero y varianza uno. Por lo tanto, el 65% de los residuos estandarizados debe estar entre -1 y 1, el 95% entre -2 y 2 y el 99% entre -3 y 3. Por lo anterior, un dato mayor a 3 o menor a -3 es probablemente un dato atípico.

Cuadro 5 Resultados obtenidos al buscar los valores de los residuos estandarizados. Las filas que muestran cifras en negritas (filas correspondientes a las corridas tres, trece y dieciséis) son catalogadas como posibles datos atípicos.

Corrida	Velocidad(rpm)	Frecuencia de partículas	eijk	dijk
1	20	35	-17.8750	-0.9247
2	40	22	-7.8750	-0.4074
3	40	53	23.1250	1.1963
4	20	69	16.1250	0.8342
5	40	15	-14.8750	-0.7695
6	20	61	8.1250	0.4203
7	20	70	17.1250	0.8859
8	40	30	0.1250	0.0065
9	20	66	13.1250	0.6790
10	40	23	-6.8750	-0.3557
11	20	46	-6.8750	-0.3557
12	20	55	2.1250	0.1099
13	20	21	-31.8750	-1.6490
14	40	11	-18.8750	-0.9765
15	40	32	2.1250	0.1099
16	40	53	23.1250	1.1963

Un histograma de los residuales estandarizados obtenidos indica que no parecen ser descritos por una distribución normal (véase la figura 2). Al eliminar valores menores a -1 y mayores a 1, los datos restantes se asemejan más a una distribución normal, por lo que se repitió el análisis de varianza para dos factores con una observación por celda con éstos.

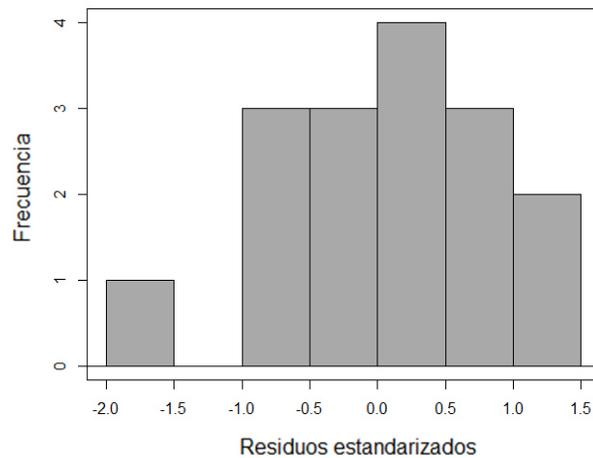


Figura 2 Histograma de los residuales estandarizados (d_{ijk})

Cuadro 6 Resultados obtenidos mediante el ANOVA para modelo de dos factores con una sola observación por celda, habiendo eliminado los que se consideraban datos atípicos.

	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	F ₀	F _{0.05,v1,v2}	Hipótesis Nula (H ₀)
Factor Velocidad	4522.56	1	4522.56	5.66	5.99	No se rechaza
Factor Tiempo	3373.44	7	481.92	0.64	4.21	No se rechaza
No Aditividad	594.21	1	594.21	0.07	5.99	No se rechaza
Error	1007.73	6	167.96			
Total	9497.94	15				

Ahora se tiene que $F_0 > F_{0.05,1,6}$, existe evidencia suficiente, con un grado de significancia (β) del 0.05, para concluir que la velocidad tiene un efecto en la cantidad de partículas formadas con un tamaño mayor o iguales a 50 micras. El tiempo sigue sin ser un factor que afecte a la cantidad de partículas. Se realizó un gráfico de orden de la corrida contra residuales estandarizados (véase la figura 3) para buscar una posible tendencia. No hay ninguna, por lo que se concluye que los residuos son independientes.



Figura 3 Gráfico residuales estandarizados contra el orden de la corrida.

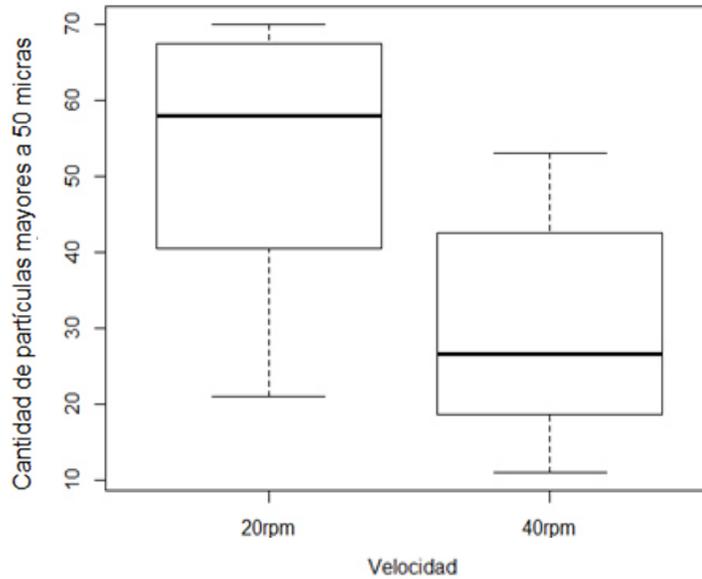


Figura 4 Diagrama de cajas del Grupo A de datos.

Existe una diferencia entre las velocidades en lo que respecta en cantidad de partículas mayores a 50 micras; la velocidad de 20 rpm registra más frecuencia de partículas de este tamaño (véase figuras 4 y 5), por lo que la velocidad de agitación es un factor que modifica la obtención de éstas.

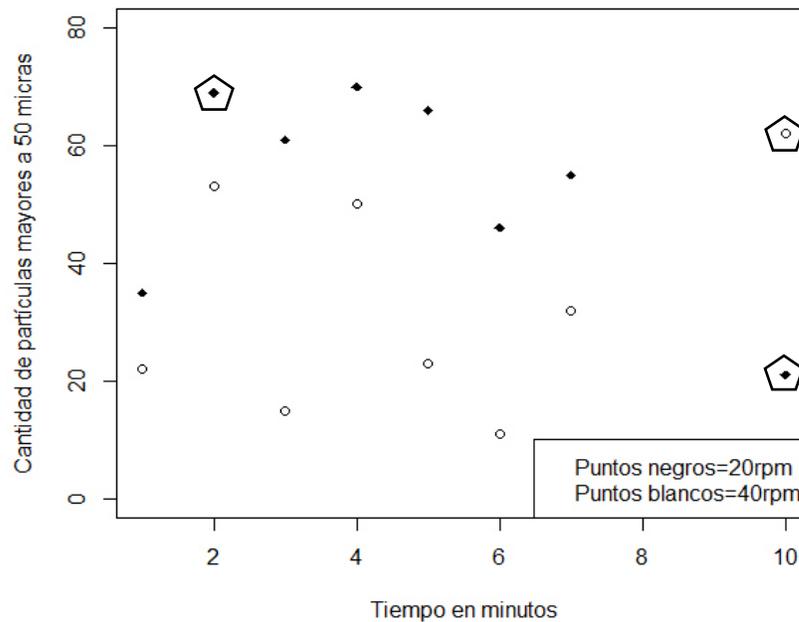


Figura 5 Gráfico de tiempo contra cantidad de partículas mayores a 50 micras. Los datos enmarcados en un pentágono son los que se denotaron como atípicos.

Se concluye que existe la posibilidad de que el tiempo en el que se obtiene la muestra tiene un efecto en la cantidad de partículas, pues los datos correspondientes a 20 rpm, en el minuto dos y cuatro, tienen la mayor cantidad de partículas. Además, los valores que corresponden a la velocidad de 20 rpm presentan una mayor cantidad de partículas (véase la figura 5).

Conclusiones con respecto al análisis de los datos Grupo A

Se concluye que (con un grado de confiabilidad del 95%, $\beta = 0.05$):

- La velocidad genera un efecto en la cantidad de partículas deseadas.
- El tiempo no tiene efecto en la cantidad de partículas deseadas.
- Debido al número limitado de datos experimentales, no es posible determinar si existe una interacción entre el tiempo y la velocidad de agitación.

Sin embargo, existe la posibilidad de una interacción fuerte entre la velocidad y el tiempo debido a que la agitación propicia que las partículas se aglomeren, pero esa misma agitación, con el paso del tiempo, puede ocasionar que éstas se separen si son frágiles. Debido a la importancia de estudiar la interacción entre los factores, se realiza un experimento con dos observaciones por celda conservando la velocidad y el tiempo de agitación como factores. Además, se requieren que las velocidades a estudiar sean a 25 rpm y 40 rpm; el tiempo se extienda hasta 30 minutos con intervalos de 1 minuto y, la variable respuesta sea α , la cual se explica a continuación.

Los datos son la cantidad de partículas presentes de un determinado tamaño y, con éstas es posible formar un gráfico para visualizar su comportamiento y distribución. La distribución de las partículas puede ser descrita a través de la función:

$$f(x) = x^{-\alpha}, \quad (\text{ec.3})$$

donde x es el tamaño de partícula, de modo que si damos valores a x y α podemos generar un gráfico (véase la figura 6).

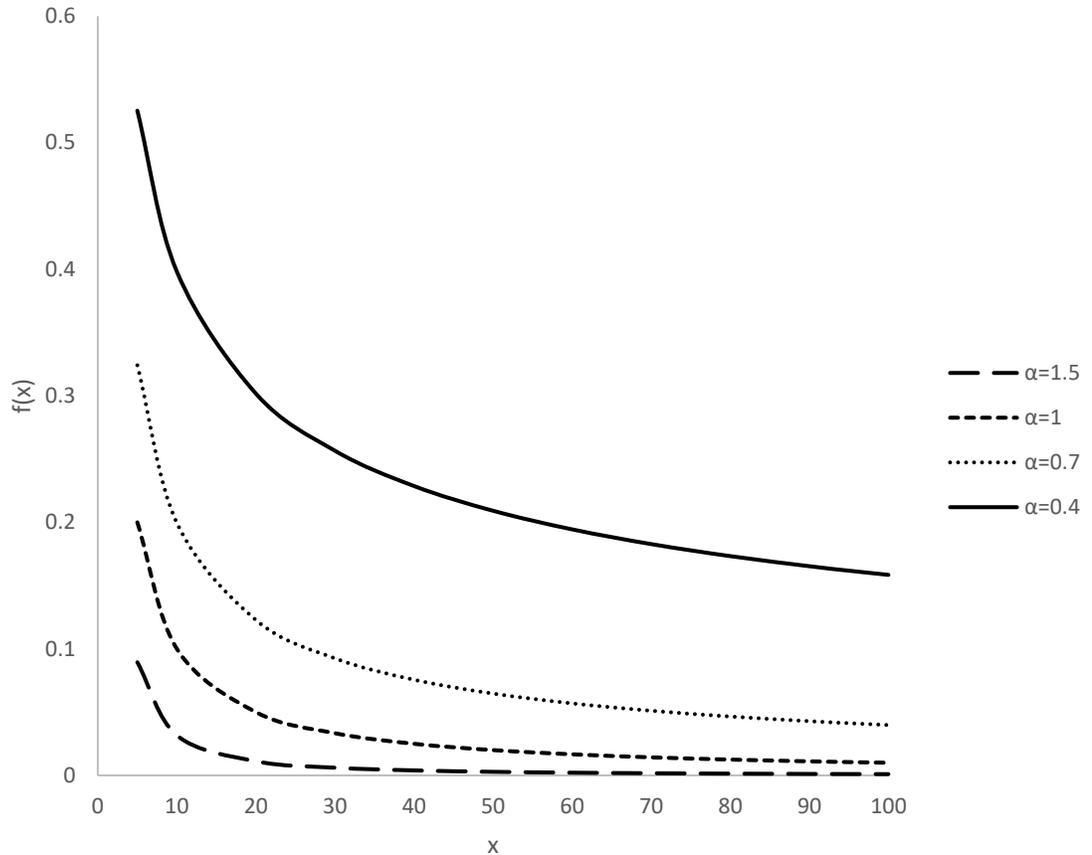


Figura 6 Gráfico sobre el comportamiento del α en la función $f(x) = x^{-\alpha}$

A diferentes valores de α obtenemos un área bajo la curva diferente, de esta manera, cuanto menos negativo sea el exponente de la función ($-\alpha$) mayor es el área bajo la curva, es decir, una mayor cantidad de partículas. La variable respuesta α puede ser entendido como la pendiente de las distribuciones de las partículas encontradas en la muestra, pues al manipular matemáticamente la función (ec.3) mediante el uso de logaritmos a ambos lados de la igualdad y, aprovechando sus propiedades se tiene:

$$\log[f(x)] = -\alpha \log(x), \quad (\text{ec. 4})$$

si el valor de α se aproxima a cero, se tienen más partículas del tamaño idóneo.

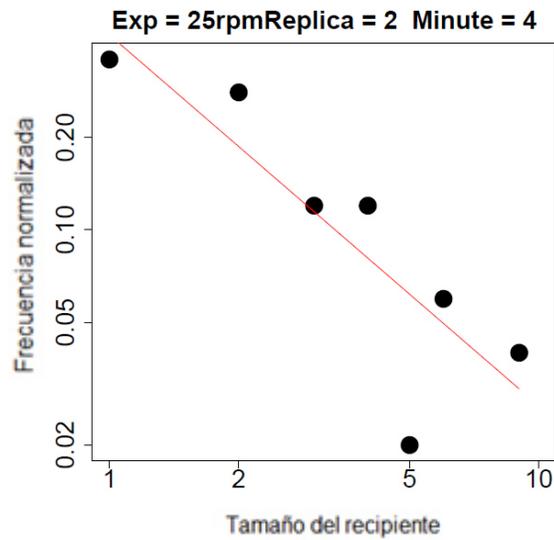


Figura 7 Gráfico en escala log log (escala logarítmica en los ejes de abscisas y ordenadas) de una muestra, la pendiente formada es alpha (α).

Obtención del Grupo B de datos

Para la generación del nuevo grupo de datos se requieren los siguientes instrumentos de laboratorio:

- Desmineralizador de agua
- Destilador de agua
- Equipo de prueba de jarras programable
- Medidor electrónico de pH
- Microscopio electrónico óptico
- Equipo de Espectroscopia de Absorción Atómica
- Balanza Analítica
- Tacómetro

Materiales:

- 8 Embudos de vidrio
- 1 Vaso de precipitado de 1 litro de capacidad
- 30 piezas de papel filtro por corrida
- Pipeta

Reactivos:

- Hidróxido de Sodio (NaOH), Cloruro de Hierro III (FeCl_3), Sulfato de Hierro III ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), Sulfato de Hierro II (FeSO_4), Sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), Ácido Clorhídrico (HCl), Agua destilada, Cloruro de Zinc (ZnCl_2), Cloruro de Níquel (NiCl_2).

Experimentación:

- 1) Se prepararon las disoluciones a tratar utilizando para esto cloruro de zinc (ZnCl_2), cloruro de níquel (NiCl_2), cloruro férrico (FeCl_3) y cloruro de cromo III (CrCl_3) en agua desmineralizada y destilada; se utilizó una disolución madre concentrada a fin de preparar las disoluciones con la concentración deseada (cuya composición química es 435mg/L de cromo, 168 mg/L de hierro, 24 mg/L de níquel y 720 mg/L de zinc) a un valor de $\text{pH} = 2.0$, ya que este es el pH y la composición química del agua residual generada en la industria de galvanizado [1].
- 2) Las corridas experimentales inician con la adición de hidróxido de sodio (NaOH) para aumentar el pH de la disolución de trabajo hasta lograr un $\text{pH} = 10$ mientras que se agita vigorosamente a 150 rpm.
- 3) Se adiciona cloruro férrico (FeCl_3) como coagulante; se reduce la velocidad de agitación hasta 25rpm y, finalmente se neutraliza la disolución de nuevo hasta alcanzar un $\text{pH} = 10$.

- 4) La agitación lenta se realiza durante 30 minutos, y a intervalos de un minuto se toman muestras de partículas floculadas (utilizando la pipeta) la cual se deposita en el papel filtro que está en el embudo de vidrio y se deja sedimentar para posteriormente analizar.
- 5) Se repite todo el procedimiento modificando la velocidad de agitación de 25 rpm a 40rpm (inciso 3).
- 6) Se realiza un análisis de los sedimentos generados mediante microscopía óptica a fin de estudiar la cinética de la floculación durante el tiempo total de procesamiento. El procedimiento para la obtención de las imágenes utilizadas en el análisis de sedimentos es el siguiente:
 - 6.1) Se toma el papel filtro donde se encuentra nuestra muestra y se le recorta de manera que pueda ser vista a través del microscopio óptico (Marca Olympus modelo BX60F5) como se muestra en la siguiente figura.



Figura 8 Imagen de la muestra 29 antes de pasar por el microscopio óptico

- 6.2) La muestra se analiza tomando en cuenta el área formada entre las líneas señaladas (véase la figura 9), esto debido a que las partículas formadas más al centro son grandes por la forma que adopta el papel filtro en el embudo de vidrio, generando una aglomeración artificial.

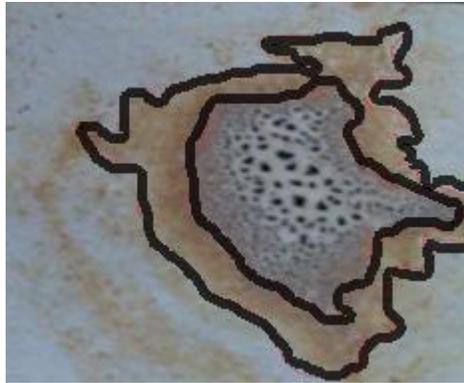


Figura 9 Imagen de una muestra con el área de análisis denotada

6.3) Mediante el software (Image-Pro-Plus) se obtienen tres imágenes como la que se muestra en la figura a continuación.

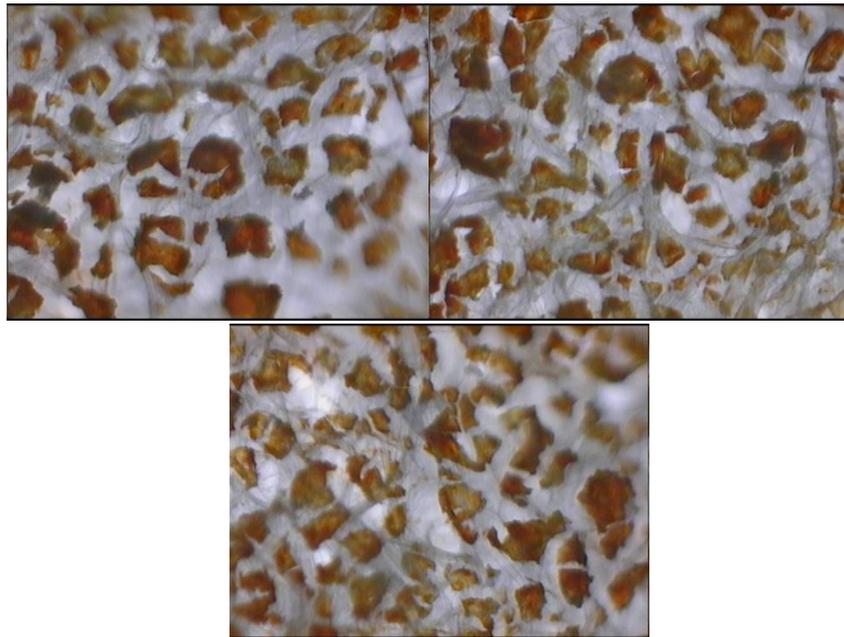


Figura 10 Ejemplo de un grupo de imágenes obtenidas mediante el uso del microscopio óptico en conjunto con el software Image-Pro-Plus.

6.4) Mediante herramientas de visión computacional desarrolladas por Luis Alejandro Benavides, se tratan las imágenes para realizar un conteo de las partículas para posteriormente con ello realizar el análisis de los datos.

Resultados del análisis del conjunto de datos llamado Grupo B

Utilizando el programa R x64 versión 3.4.1 y cargando el paquete Rcmdr se procede a cargar la base de datos.

Líneas de código:

```
DatasetTESIS<-  
readXL("C:/Users/aleja/Documents/DatosANOVA2.0.xlsx",  
rownames=FALSE,header=TRUE,na="",sheet="Hojal",  
stringsAsFactors=TRUE)  
summary(DatasetTESIS)
```

Cuadro 7 Resumen de los datos cargados.

	Alpha (α)	Tiempo(minutos)	Velocidad(rpm)
Mínimo	-1.4931	1	25
1er Cuartil	-1.1371	8	25
Mediana	-1.0445	15.5	32.5
Media	-1.0426	15.5	32.5
3er Cuartil	-0.9356	23	40
Máximo	-0.4606	30	40

Como parte del procedimiento debemos convertir a las variables tiempo y velocidad en factores clasificando los valores de la siguiente manera:

25 rpm = RPM1

40 rpm = RPM2

Tiempo 1 = M1

Tiempo 2 = M2

:

Tiempo 30 = M30

Líneas de código:

```
DatasetTESIS <- within(DatasetTESIS, {Tiempo <-  
factor(Tiempo,labels=c('M1','M2','M3','M4','M5','M6','M7','  
M8','M9','M10','M11','M12','M13','M14','M15','M16','M17','M  
18','M19','M20','M21','M22','M23','M24','M25','M26','M27','  
M28','M29','M30'))Velocidad <- factor(Velocidad,  
labels=c('RPM1','RPM2'))})
```

Para verificar la hipótesis de normalidad y, con ello asegurar que el resultado del análisis de varianza es fiable, se realiza un contraste de normalidad. Además, una prueba de normalidad para comprobar la hipótesis nula de que la muestra ha sido extraída de una población con distribución de probabilidad normal.

Líneas de código:

```
library(nortest, pos=14)
with(DatasetTESIS, shapiro.test(Alpha))
with(DatasetTESIS, lillie.test(Alpha))
```

Los valores p obtenidos en las pruebas de normalidad anteriores son 0.2245 y 0.5182, debido a que éstos son mayores al grado de significancia de la prueba (0.05) se puede concluir que *la prueba estadística no contradice que los datos provienen de una distribución de probabilidad normal*. A continuación, se realizaron diagramas de cajas de ambos factores para visualizar la dispersión de los datos.

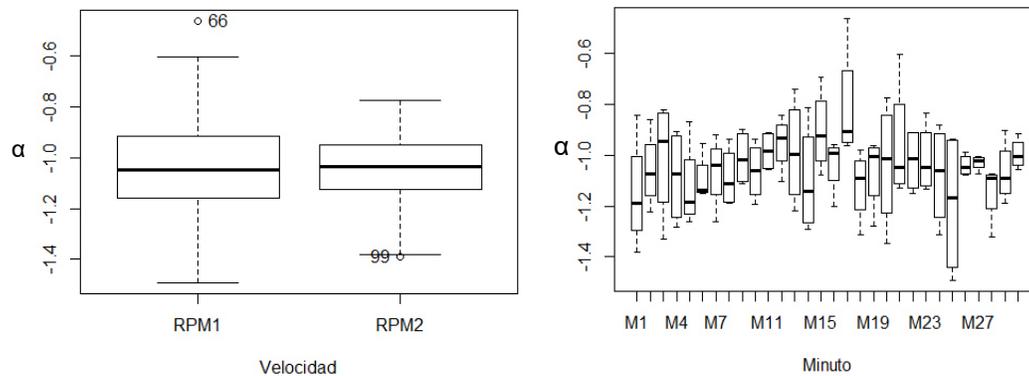


Figura 11 Diagramas de cajas por grupos para ambos factores.

Dos datos parecen anormales (véase la figura 11); al realizar el cálculo de los límites superiores e inferiores, es posible visualizar su posición con respecto a éstos y generar una conclusión.

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los límites

$$\text{lim. inf} = Q_1 - 1.5(IQR), \quad (\text{ec. 5})$$

$$\text{lim. sup} = Q_3 + 1.5(IQR), \quad (\text{ec. 6})$$

donde el lim.inf y lim.sup son las abreviaciones para hacer referencia al límite inferior y superior respectivamente, además, Q1 y Q3 son el primer y tercer cuartil respectivamente y el IQR es el rango intercuartil.

Líneas de código:

```
numSummary(Dataset[, "Alpha"], groups=Dataset$Velocidad,
statistics=c("mean", "sd", "IQR", "quantiles"),
quantiles=c(0, .25, .5, .75, 1))
```

Cuadro 8 Resultados obtenidos del cálculo de los límites inferior y superior.

Velocidad	Media	Desviación Estándar	IQR	Q1=25%	Q2=50%	Q3=75%	Q4=100%
RPM1	-1.0298	0.1791	0.2401	-1.1545	-1.0489	-0.9144	-0.4606
PRM2	-1.0555	0.1460	0.1717	-1.1201	-1.0363	-0.9484	-0.7724

Un par de datos están fuera de los límites (véase la figura 11), por lo que podríamos considerarlos como datos atípicos.

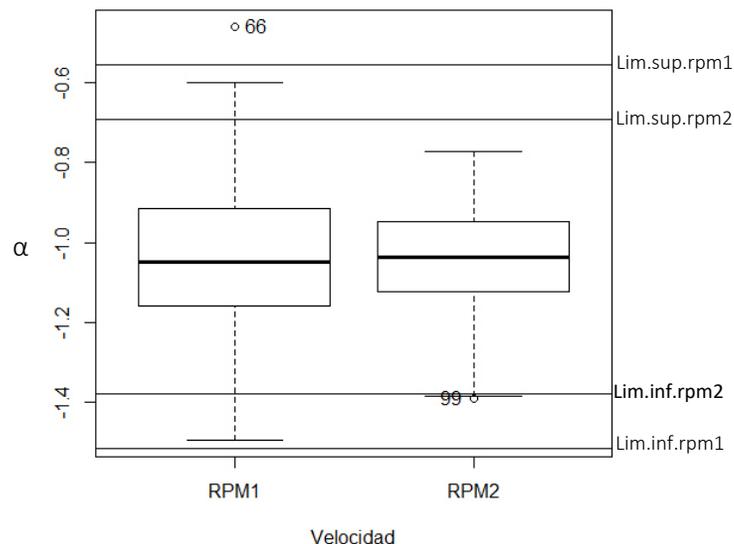


Figura 12 Diagrama de cajas del factor velocidad con los respectivos límites.

Sin embargo, tomando en cuenta que los datos siguen un comportamiento de una distribución gaussiana, solo son 2 datos de 120 que caen dentro de un rango permitido y por ello no contradicen el comportamiento de la distribución.

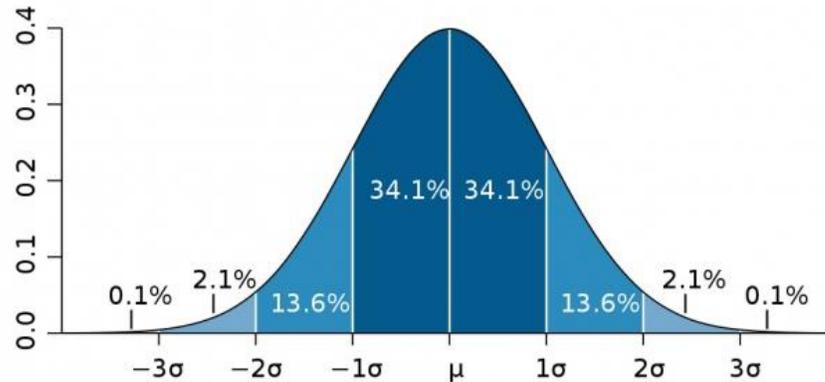


Figura 13 Gráfico que representa a la distribución gaussiana.

Por último, se proponen modelos lineales y se realizan los análisis de varianza para concluir en base a éstos.

Líneas de código:

```
LinearModel.1<-lm(Alpha~Velocidad+Tiempo+Velocidad:Tiempo-
1,data=DatasetTESIS)
summary(LinearModel.1)
Anova(LinearModel.1,type="II")
```

Cuadro 9 Compilación de resultados para el primer modelo según el criterio de significancia, códigos de significancia: 0 '****', 0.001 '***', 0.01 '**', 0.05 '!'.

	Estimado	Error Estandar	Valor t	Pr(> t)	Código Sig.
VelocidadRPM1	-1.0050	0.1213	-8.284	1.61(e ⁻¹¹)	'****'
VelocidadRPM2	-1.2972	0.1213	-10.692	1.6(e ⁻¹⁵)	'****'
Tiempo[T.M17]	0.3369	0.1716	1.963	0.0543	'!'
Velocidad[T.RPM2]:Tiempo[T.M5]	0.4096	0.2426	1.688	0.0966	'!'
Velocidad[T.RPM2]:Tiempo[T.M16]	0.4095	0.2426	1.687	0.0967	'!'
Velocidad[T.RPM2]:Tiempo[T.M19]	0.4811	0.2426	1.983	0.052	'!'
Velocidad[T.RPM2]:Tiempo[T.M24]	0.6235	0.2426	2.570	0.0127	'**'
Velocidad[T.RPM2]:Tiempo[T.M29]	0.4100	0.2426	1.690	0.0963	'!'

Cuadro 10 ANOVA para ($\alpha \sim \text{velocidad} + \text{minuto} + \text{velocidad}:\text{minuto} - 1$)

	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Valor F	Pr(>F)
Factor Velocidad	5.3197	2	90.3522	< 2(e ⁻¹⁶)
Factor Tiempo	0.6855	29	0.8030	0.7375
Interacción	0.6993	29	0.8191	0.7175
Residuales	1.7663	60		

Debido a que el factor tiempo, en este análisis, no parece influir en la variable respuesta, procedemos a comprobarlo utilizando otro modelo lineal.

Líneas de código:

```
LinearModel.2 <- lm(Alpha ~ Velocidad + Velocidad:Tiempo -
1, data=DatasetTESIS)
summary(LinearModel.2)
Anova(LinearModel.2, type="II")
```

Cuadro 11 Compilación de resultados para el primer modelo según el criterio de significancia de R, códigos de significancia: 0 '****', 0.001 '***', 0.01 '**', 0.05 '.'.

	Estimado	Error Estandar	Valor t	Pr(> t)	Código Sig.
VelocidadRPM1	-1.0050	0.1213	-8.284	1.61(e ⁻¹¹)	'****'
VelocidadRPM2	-1.2972	0.1213	-10.692	1.6(e ⁻¹⁵)	'****'
VelocidadRPM2:Tiempo[T.M11]	0.3131	0.1716	1.825	0.0730	'.'
VelocidadRPM2:Tiempo[T.M12]	0.3246	0.1716	1.892	0.0633	'.'
VelocidadRPM2:Tiempo[T.M16]	0.3196	0.1716	1.863	0.0674	'.'
VelocidadRPM1:Tiempo[T.M17]	0.3369	0.1716	1.963	0.0543	'.'
VelocidadRPM2:Tiempo[T.M17]	0.3460	0.1716	2.016	0.0482	'**'
VelocidadRPM2:Tiempo[T.M19]	0.3282	0.1716	1.913	0.0605	'.'
VelocidadRPM2:Tiempo[T.M23]	0.3262	0.1716	1.901	0.0621	'.'
VelocidadRPM2:Tiempo[T.M24]	0.3834	0.1716	2.234	0.0292	'**'
VelocidadRPM2:Tiempo[T.M29]	0.2882	0.1716	1.680	0.0982	'.'
VelocidadRPM2:Tiempo[T.M30]	0.3291	0.1716	1.918	0.0599	'.'

Cuadro 12 ANOVA para ($\alpha \sim \text{velocidad} + \text{velocidad}:\text{minuto} - 1$)

ANOVA Segundo Modelo Lineal ($\alpha \sim \text{velocidad} + \text{velocidad}:\text{minuto} - 1$)				
	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Valor F	Pr(>F)
Factor Velocidad	130.470	2	2215.9750	$< 2(e^{-16})$
Interacción	1.766	58	0.8110	0.7876
Residuales	1.7663	60		

Se concluye que el tiempo no es un factor que influye en la variable respuesta; si el factor por sí mismo no afecta a la variable respuesta, por ende, no puede existir una interacción entre éste y la velocidad.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se realizó un análisis de varianza para un modelo de dos factores con una observación por celda con el conjunto de datos al que denominamos “Grupo A” mediante el uso de herramientas como Microsoft Excel. Con los resultados del análisis antes mencionado se concluyó que:

- La velocidad es un factor que afecta a la variable respuesta; el tiempo no afecta a la variable respuesta; debido a que no se contaba con réplicas en los datos experimentales del Grupo A, como parte del procedimiento del ANOVA para un modelo de dos factores con una observación por celda, se supone que la interacción entre los factores es nula.
- Se requiere generar un conjunto de datos nuevo, Grupo B, para determinar si existe una interacción entre el tiempo y la velocidad de agitación. Además, analizar nuevamente los efectos de los factores en la variable respuesta.
- De existir una interacción entre los factores, es posible encontrar el valor óptimo de remoción de metales pesados mediante metodologías como el análisis de superficie de respuesta.

Conclusiones para el conjunto de datos denominado Grupo A

Cuadro 13 Resumen del análisis de varianza del conjunto de datos del Grupo A

	F_0	$F_{\alpha, v1, v2}$	F_0 contra $F_{\alpha, v1, v2}$	Decisión H_0
Factor A (velocidad)	26.93	5.99	$F_0 > F_{0.05, 1, 6}$	Se rechaza
Factor B (tiempo)	2.87	4.21	$F_0 < F_{0.05, 7, 6}$	No se rechaza
No Aditividad	3.54	5.99	$F_0 < F_{0.05, 1, 6}$	No se rechaza
Error	-----	-----	-----	-----
Total	-----	-----	-----	-----

Se concluye que (con un grado de confiabilidad del 95%, nivel de significancia (β) de 0.05):

- La velocidad genera un efecto en la cantidad de partículas deseadas debido a $F_0 > F_{0.05, 1, 6}$
- El tiempo no tiene efecto en la cantidad de partículas deseadas debido a $F_0 < F_{0.05, 7, 6}$
- Debido a que no se tenían suficientes replicas no podemos comprobar la existencia de la interacción entre los factores.

Sin embargo, una correlación entre la velocidad y el tiempo es probable, por lo que surgió la necesidad de realizar un nuevo experimento para generar un conjunto de datos más amplio, al que denominamos *Grupo B*, y con ello volver a analizar nuestra hipótesis. Además, para cumplir con los objetivos de esta tesis, se realizaron algunos ajustes que se explicaron ampliamente en un apartado anterior, de manera que aquí los presentamos de forma sintetizada:

- Las velocidades son a 25 rpm y 40 rpm.
- El tiempo se extenderá hasta 30 minutos con intervalos de 1 minuto.
- La variable respuesta es el α que, en términos simples, cuanto más cercano a cero sea su valor, existe una mayor cantidad de partículas mayores o iguales a 50 micras.

Conclusiones para el conjunto de datos denominado Grupo B

Cuadro 14 Comparación de resultados obtenidos mediante el ANOVA para ambos modelos propuestos.

	Primer Modelo		Segundo Modelo	
	Valor F	Pr(>F)	Valor F	Pr(>F)
Factor Velocidad	90.3522	<2e-16	2215.9750	<2e-16
Factor Tiempo	0.8030	0.7375	-----	-----
Interacción	0.8191	0.7175	0.8110	0.7876
Residuales				

Para el modelo ($\alpha \sim \text{velocidad} + \text{minuto} + \text{velocidad}:\text{minuto} - 1$) se concluye que (con un grado de confiabilidad del 95%, $\beta=0.05$):

- En el factor velocidad se tiene $\text{Pr} < \beta$, por lo que existe evidencia suficiente con un nivel de significancia de 0.05 para concluir que la velocidad es un factor que influye en la variable respuesta.
- En el factor tiempo se tiene $\text{Pr} > \beta$, por lo que existe evidencia suficiente con un nivel de significancia de 0.05 para concluir que el tiempo es un factor que no influye en la variable respuesta.
- En la interacción (Velocidad: Tiempo) se tiene $\text{Pr} > \beta$, por lo que existe evidencia suficiente con un nivel de significancia de 0.05 para concluir que la interacción entre los factores velocidad y minuto no influye en la variable respuesta.

Para el modelo ($\alpha \sim \text{velocidad} + \text{velocidad}:\text{minuto} - 1$) se concluye que (con un grado de confiabilidad del 95%, $\beta = 0.05$):

- En el factor velocidad, tenemos que $\text{Pr} < \beta$, por lo que existe evidencia suficiente con un nivel de significancia de 0.05 para concluir que la velocidad es un factor que influye en la variable respuesta.
- En la interacción (Velocidad: Minuto) tenemos que $\text{Pr} > \beta$, por lo que existe evidencia suficiente con un nivel de significancia de 0.05 para concluir que la interacción entre los factores no influye en la variable respuesta.

Como resultado final se concluye que:

- La velocidad de agitación es un factor que influye en la obtención de partículas del tamaño deseado. Además, de las dos velocidades probadas, 25 rpm generan mejores resultados en la formación de partículas.
- El tiempo de agitación, en estas velocidades estudiadas, es un factor que no afecta la formación de partículas del tamaño deseado.
- No fue posible encontrar una correlación entre la velocidad y el tiempo de agitación con ninguno de los conjuntos de datos, por ende, no fue posible encontrar una combinación de estos factores para generar un resultado óptimo.

Recomendaciones:

Debido a lo anterior surge la recomendación, para un trabajo futuro, de analizar el sistema con una mayor cantidad de velocidades como, por ejemplo: 5 rpm, 10 rpm, 15 rpm, pues el sistema a velocidades altas (25 y 40 rpm) se comporta como un estado estacionario, es decir, no parece existir un cambio significativo en la variable respuesta con el paso del tiempo.

Al realizar de nuevo el experimento con los ajustes antes mencionados, se realizaría un análisis estadístico riguroso que incluye el ANOVA para determinar si, además de la velocidad, el tiempo es un factor que influye en la variable respuesta; si existe una interacción entre los factores, se realiza un estudio de superficie de respuesta (método de optimización heurístico que trata de encontrar los valores de las variables controlables que minimicen una función objetivo). El método de superficie de respuesta (MSR) es secuencial y, en cada paso se utilizan modelos de regresión de primer y segundo orden para guiar la búsqueda [13].

Los pasos que involucran al método de superficie de respuesta (MSR) en el análisis consisten en:

- De un gráfico formado por los factores analizados, se elige un punto de inicio de búsqueda para el valor óptimo y se explora en sus alrededores para generar un diseño factorial de dos niveles.
- Se corre el experimento y con éste se podrá generar un modelo de regresión de primer o segundo orden según sea el caso.
 - Si el modelo es de primer orden y al pasar por un análisis de varianza resulta que es adecuado, se continua con el procedimiento.
 - Si el modelo no es de primer orden, entonces se propone uno de segundo orden, pero para obtenerlo se necesita un diseño compuesto central.
- Una vez obtenido el modelo de regresión, se utilizaría el método gradiente ascendiente (steepest ascent) o gradiente descendiente (steepest decent), los cuales determinan la dirección de la búsqueda del siguiente punto a explorar.

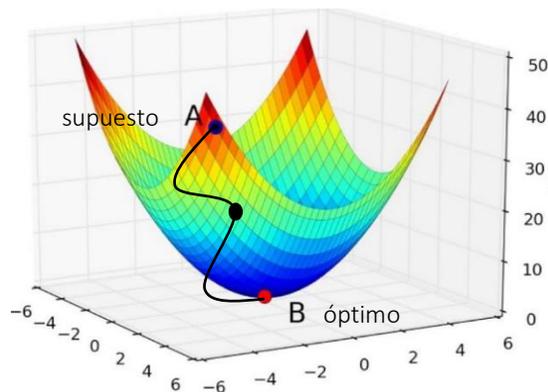


Figura 14 Representación del método gradiente descendiente.

- Ya encontrada la mejor solución a lo largo del camino de ascendencia o descendencia, se genera un modelo de regresión el cual necesitará de un diseño factorial o un diseño compuesto central que depende de lo antes mencionado.

LISTA DE SÍMBOLOS

Instituciones:

- FCQ -Facultad de Ciencias Químicas
- UANL - Universidad Autónoma de Nuevo León
- FIME - Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
- USEPA - United States Environmental Protection Agency
- SEMARNAT- Secretaría del medio ambiente y Recursos Naturales

Elementos y Compuestos Químicos:

- Arsénico (As)
- Cromo (Cr)
- Cobalto (Co)
- Níquel (Ni)
- Cobre (Cu)
- Zinc (Zn)
- Plata (Ag)
- Cadmio (Cd)
- Mercurio (Hg)
- Titanio (Ti)
- Selenio (Se)
- Cloruro de zinc ($ZnCl_2$)
- Cloruro de níquel ($NiCl_2$)
- Cloruro férrico ($FeCl_3$)
- Cloruro de cromo III ($CrCl_3$)
- Hidróxido de sodio (NaOH)

Otros:

- pH - medida de acidez o alcalinidad de una disolución.
- rpm - abreviatura para revoluciones por minuto
- valor p - estadístico de prueba para el test de normalidad
- Pr - estadísticos de prueba en el análisis de varianza
- Lim.inf - abreviación para límite inferior
- Lim.sup - abreviación para límite superior
- Qm - símbolo que representa al cuartil seguida de un número m.
- IQR - rango intercuartil
- β - Nivel de significancia
- *ec.m* – abreviación para la palabra ecuación seguida de un número m
- v_1 – grados de libertad para el factor a analizar
- v_2 – grados de libertad del error
- (e_{ijk}) - errores
- (d_{ijk}) - residuos estandarizados
- MSR - abreviación para método de superficie de respuesta

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Soto Regalado, E., Lozano Ramírez, T., Barbarín Castillo, J. M., & Alcalá Rodríguez, M. (Abril-Junio de 2004). Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. Monterrey, Nuevo León, México. URL http://eprints.uanl.mx/10138/1/23_p46a51_soto.pdf
- [2] Castañeda Ceja, R. (s.f.). *es.slideshare.net*. Obtenido de <https://es.slideshare.net/raulcc1950/los-metales-pesados-y-sus-efectos-ambientales>
- [3] Covarrubias, S. A., & Peña Cabriales, J. J. (Octubre de 2016). Contaminación ambiental por metales pesados: problemática y estrategias de fitorremediación. DOI:10.20937/RICA.2017.33.esp01.01
- [4] Spinelli, M. (s.f.). <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/ac.htm>. Obtenido de <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/CadeAlim.htm>
- [5] Restrepo Osorno, H. A. (2009). Evaluación del proceso de coagulación-floculación de una planta de tratamiento de agua potable. 7-11. Medellín, Colombia. Recuperado el 12 de Octubre de 2017, de http://www.bdigital.unal.edu.co/877/1/15372239_2009.pdf
- [6] Castro Galiano, E. (s.f.). *Material Docente Multimedia en las Áreas de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente*. Obtenido de <http://www4.ujaen.es/~ecastro/proyecto/operaciones/movimiento/sedimentacion.html>
- [7] Dagnino S, J. (2014). *Bioestadística y Epidemiología Análisis de Varianza*. Pontificia Universidad Católica de Chile. Recuperado el 12 de Octubre de 2017, de <http://revistachilenadeanestesia.cl/P11/revchilanestv43n04.07.pdf>
- [8] Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W. H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical engineering journal*, 118(1), 83-98. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706000362>
- [9] Lim, A. P., & Aris, A. Z. (2014). A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 13(2), 163-181. DOI 10.1007/s11157-013-9330-2
- [10] Malik, R., & Dahiya, S. (2017). An experimental and quantum chemical study of removal of utmostly quantified heavy metals in wastewater using coconut husk: A novel approach to mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98, 139-149. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2017.01.100

- [11]Moghaddam, S.S, Moghaddam, M.R.A., Arami. M. (2009)
Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water
treatment plant: Optimization through response surface methodology,
651-657.URL
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409017099>
- [12]Ahmada, A.L., Wong, S.S., Teng, T.T., Zuhairi, A. (2006). Optimization of
coagulation–flocculation process for pulp and paper milleffluent by
response surface methodological analysis, 162-168. URL
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406013616>
- [13]Villarreal, M. G. (2015). Método de Superficie de Respuesta (MSR). Nuevo
León, México.
- Montgomery, D. C. (2011). Diseño y Análisis de Experimentos. En D. C.
Montgomery, *Diseño y Análisis de Experimentos* (pág. 192). Limusa
Wiley.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Captura de pantalla de las interfaces del lenguaje de programación R	13
Figura 2 Histograma de los residuales estandarizados (d_{ijk}).....	20
Figura 3 Gráfico residuales estandarizados contra el orden de la corrida.	21
Figura 4 Diagrama de cajas del Grupo A de datos.	22
Figura 5 Gráfico de tiempo contra cantidad de partículas mayores a 50 micras. Los datos enmarcados en un pentágono son los que se denotaron como atípicos.	22
Figura 6 Gráfico sobre el comportamiento del α en la función $f(x) = x^{-\alpha}$	24
Figura 7 Gráfico en escala log log (escala logarítmica en los ejes de abscisas y ordenadas) de una muestra, la pendiente formada es alpha (α).	25
Figura 8 Imagen de la muestra 29 antes de pasar por el microscopio óptico ...	27
Figura 9 Imagen de una muestra con el área de análisis denotada.....	28
Figura 10 Ejemplo de un grupo de imágenes obtenidas mediante el uso del microscopio óptico en conjunto con el software Image-Pro-Plus.	28
Figura 11 Diagramas de cajas por grupos para ambos factores.....	30
Figura 12 Diagrama de cajas del factor velocidad con los respectivos límites. 31	
Figura 13 Gráfico que representa a la distribución gaussiana	32
Figura 14 Representación del método gradiente descendiente.	38

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1 Recopilación de ecuaciones para análisis de varianza de un modelo de dos factores y una observación por celda (parte 1).	14
Cuadro 2 Recopilación de ecuaciones para análisis de varianza de un modelo de dos factores y una observación por celda (parte 2).	15
Cuadro 3 Datos Grupo A, frecuencia de las partículas obtenidas a determinada velocidad y tiempo	18
Cuadro 4 Resultados obtenidos mediante el ANOVA para modelo de dos factores con una sola observación por celda (una réplica).	19
Cuadro 5 Resultados obtenidos al buscar los valores de los residuos estandarizados. Las filas que muestran cifras en negritas (filas correspondientes a las corridas tres, trece y dieciséis) son catalogadas como posibles datos atípicos.	20
Cuadro 6 Resultados obtenidos mediante el ANOVA para modelo de dos factores con una sola observación por celda, habiendo eliminado los que se consideraban datos atípicos.	21
Cuadro 7 Resumen de los datos cargados.	29
Cuadro 8 Resultados obtenidos del cálculo de los límites inferior y superior. ..	31
Cuadro 9 Compilación de resultados para el primer modelo según el criterio de significancia, códigos de significancia: 0 '****', 0.001 '***' ,0.01 '*' ,0.05 '!'	32
Cuadro 10 ANOVA para ($\alpha \sim \text{velocidad} + \text{minuto} + \text{velocidad} : \text{minuto} - 1$)	33
Cuadro 11 Compilación de resultados para el primer modelo según el criterio de significancia de R, códigos de significancia: 0 '****', 0.001 '***' ,0.01 '*' ,0.05 '!'. ..	33
Cuadro 12 ANOVA para ($\alpha \sim \text{velocidad} + \text{velocidad} : \text{minuto} - 1$)	34
Cuadro 13 Resumen del análisis de varianza del conjunto de datos del Grupo A	35
Cuadro 14 Comparación de resultados obtenidos mediante el ANOVA para ambos modelos propuestos.	36