APLICACIÓN DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL 2^k EN LA EVALUACIÓN DEL USO DE AMINAS PARA LA REMOCIÓN DE COMPLEJOS COBRE-CIANURO DE SOLUCIONES DE CIANURACIÓN

Omero Alonso-González, Margarito Zertuche-Salas, Fabiola Nava-Alonso, Alejandro Uribe-Salas*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 821-826

APLICACIÓN DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL 2^k EN LA EVALUACIÓN DEL USO DE AMINAS PARA LA REMOCIÓN DE COMPLEJOS COBRE-CIANURO DE SOLUCIONES DE CIANURACIÓN

Omero Alonso-González, Margarito Zertuche-Salas, Fabiola Nava-Alonso, Alejandro Uribe-Salas*

CINVESTAV Unidad Saltillo. Carretera Saltillo-Monterrey km. 13

Ramos Arizpe, Coahuila, México. 25900

**omero.gonzalez@cinvestav.edu.mx*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Los metales preciosos son generalmente recuperados de los minerales mediante lixiviación con cianuro. En este proceso, además del oro y la plata contenidos en el mineral, están presentes elementos que pueden reaccionar y disolverse causando dificultades en el proceso. Uno de estos constituyentes, el cual puede estar presente en mayor proporción que el oro y la plata, es el cobre. En el presente trabajo se realizaron pruebas de remoción de cianuro de cobre en soluciones sintéticas similares a licores industriales que presentan el problema de alto cobre (730 ppm de Cu, 2700 mg/L CN), utilizando diferentes aminas para separar el cobre en forma de precipitado. En base a un estudio preliminar para seleccionar la amina que permite eliminar la mayor cantidad de cobre, se realizó un diseño factorial 2^2 para determinar el efecto que tienen las principales variables que afectan la eficiencia de remoción de cobre de la solución. Los factores evaluados fueron el pH (9 y 12) y la concentración del compuesto utilizado (0.25 y 5 g/L, 0.3 a 7 g amina/g cobre). Se probaron 4 diferentes compuestos. Los mejores resultados se obtuvieron con el que se denominó H25A a un pH de 9 y con una concentración de 5 g/L, logrando una eliminación de cobre de 61%. Esta disminución de cobre sería suficiente para poder recircular la solución al proceso, sin embargo la ecuación del diseño factorial obtenida sugiere que una mayor concentración del compuesto podría conducir a una mayor eliminación del cobre.

Palabras Claves: *Efluentes de cianuración, cianuros de cobre, remoción de cobre*

Abstract

Cyanidation is the most used method to recover gold and silver from ores. In this process, other metals besides gold and silver may sometimes dissolve and interfere with the efficiency of extraction. Copper is one of these metals, being able of reaching concentrations as high as 1000 mg/L in some cyanidation plants, making difficult the extraction and the purification processes, and increasing the operating costs. This work presents the results of preliminary tests conducted to explore the copper removal from a synthetic solution of high copper-cyanide concentration (730 mg/L Cu, 2700 mg/L CN) by using amines to form a copper precipitate that may be removed from the solution by filtration. A first series of tests was performed in order to select the amine that removes more dissolved copper, and a factorial experimental design 2^2 was carried out employing this amine. The variables of the design were pH and amine addition, and the levels were 9 and 12 for pH, and 0.25 and 5 g/L for amine addition. It was found that the best copper removal (61%) was obtained when 5 g/L of the amine was used at pH 9. This removal would not be acceptable for the disposal of the solution to the environment, but it would permit to recycle the solution back into the cyanidation process. Furthermore, the equation obtained from the experimental design suggests that a higher amine concentration may increase the efficiency of the copper removal. This will be tested in future work.

Keywords*: Cyanidation effluents, copper-cyanide, copper removal*

1. INTRODUCCIÓN

Un comportamiento típico de las plantas de cianuración es que se suele tener una buena disolución del oro y la plata y una buena recuperación en la precipitación de estos metales solo durante el inicio de la operación. Después de unas cuantas semanas, la eficiencia de extracción disminuye, aún cunado se sigue manteniendo la

misma concentración de cianuro libre. Este es un problema común en el caso de minerales que contienen cobre soluble (e.g., calcocita (Cu_2S), bornita ($FeS{\cdot}2Cu_2S{\cdot}CuS$), malaquita [$CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$], azurita [$2CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$], covelita (CuS) y cuprita (Cu_2O)). En la práctica común de cianuración en la que se recircula la solución de cianuro, cuando la concentración de cobre va aumentando, se dice que la solución se contamina, deteriorándose la eficiencia de extracción de oro y plata. Esto significa una desventaja económica en términos del exceso en el consumo de cianuro para mantener una lixiviación adecuada de los metales preciosos. Asimismo, cuando se utiliza carbón activado para la recuperación de oro y plata, los complejos de cianuro de cobre provocan un decremento en la eficiencia del proceso, debido a la competencia de los complejos cuprocianuros y aurocianuros por los sitios de adsorción del carbón activado (Davis et al. [1]).

Se han desarrollado algunos procesos para combatir los problemas causados por la presencia del cobre en las soluciones de cianuración, entre los que se encuentran: el proceso de acidificación-volatilización-regeneración (AVR), las resinas de intercambio iónico y extracción por solventes-electrodeposición en una celda de membrana (Lu et al. [2]; Valenzuela et al. [3]). Es importante mencionar que hasta la fecha el único método que ha sido utilizado eventualmente en la industria es el proceso AVR.

La remoción del cobre y la recuperación de cianuro de los efluentes de cianuración es, sin duda de gran interés desde el punto de vista ambiental y económico. Algunas investigaciones han sido realizadas en relación a este problema (Davis et al. [1]).

En este trabajo se estudiaron dos objetivos, el primero fue la evaluación preliminar de utilizar aminas para eliminar el cobre de las soluciones de cianuración por medio de la formación de un sólido que pueda separarse fácilmente por filtración.

El segundo es hacer una evaluación con diferentes aminas seleccionando la mejor y realizar un diseño experimental 2^2 utilizando como variables el pH y la cantidad de reactivo adicionado para el compuesto que de mejores resultados en la evaluación preliminar.

2. METODOLOGÍA

El cobre en solución se analizó por absorción atómica utilizando un Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 2380. Para el estudio preliminar se utilizaron 4 diferentes aminas que se denominaron D4A, H25A, D25A y D25P (ver Tabla 1). La solución sintética se preparó simulando las soluciones industriales que presentan problemas de alta concentración de cobre: 730 mg/L cobre, 2700 mg cianuro/L, ajustando el pH con CaO (2.8879 g $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, 99%, 5.1357 g NaCN 99.1% y 1.184 g CaO 92.8% por cada litro de solución). Esta solución tiene un pH de 12; para efectuar las pruebas a pH de 8 y 9 se adicionó ácido sulfúrico 2.5 N a la solución.

Los experimentos preliminares consistieron en adicionar 0.025 g de cada uno de los compuestos a 100 ml de solución a pH 12 y 8. Después de filtrar las soluciones con papel de filtrado lento (tamaño de poro de 1.5 micrones) se analizó el cobre remanente por absorción atómica. Una vez seleccionado el mejor compuesto, se realizó un diseño de experimentos factorial 2^2 utilizando como variables el pH (9 y 12) y la concentración del compuesto (0.25 y 5 g/L). Todas las pruebas de este diseño experimental se realizaron por triplicado.

Tabla 1. Compuestos empleadas en este trabajo.

Aminas	*Fórmula*	*Código*
Quartamin 2050	$R\text{-}N(CH_3)_3Cl$	D25A
Quartamin 60	$R\text{-}N(CH_3)_3Cl$	H25A
Dodecilamina	$CH_3(CH_2)_{11}NH_2$	D4A
Quartamin D86P	$2R\text{-}N(CH_3)_3Cl$	D25P

3. RESULTADOS

La Tabla 2 presenta las observaciones que se hicieron en cuanto a la formación de sólido al poner en contacto la amina con la solución de cobre. Puede verse que el compuesto D25P no pudo disolverse en la solución por lo que se descartó su uso y no se analizó el cobre en estas dos soluciones. La Tabla 3 muestra los análisis de cobre de las soluciones después de filtrar. De los compuestos (aminas) y de los dos valores de pH probados para cada uno de ellos se puede ver que los mejores resultados se tienen en general para el pH de 8, y dentro de estos, el compuesto H25A presenta la mayor eficiencia de eliminación de cobre (8.63%). Por esta razón, se decidió realizar el diseño experimental.

Tabla 2. Comportamiento observado al adicionar los compuestos a la solución de cianuro-cobre.

Compuesto	*pH*	*Observaciones*
D25A	12	Poca formación de sólidos
D25A	8	Muy poca formación de sólidos
H25A	12	Poca formación de sólidos
H25A	8	Formación de sólidos conglomerados en hebras
D4A	12	Solución turbia, muy pocos sólidos suspendidos
D4A	8	Solución turbia, pocos sólidos suspendidos
D25P	12	No se disolvió el compuesto
D25P	8	No se disolvió el compuesto

Tabla 3. Eliminación de cobre obtenida para cada uno de los compuestos (aminas) evaluados a una concentración de cobre inicial de 733 mg/L, diferente pH y una concentración de amina de 0.25 g/L.

pH = 12			
Amina	*Cu en solución (mg/L)*	*σ (mg/L)*	*Remoción %Cu*
D25A	710.67	16.04	3.13
H25A	720.00	1.15	1.82
D4A	721.00	12.16	1.73

pH = 8			
Amina	*Cu en solución (mg/L)*	*σ (mg/L)*	*Remoción %Cu*
D25A	696.33	11.37	5.09
H25A	670.33	23.69	8.63
D4A	675.00	14.42	8.00

4. DISEÑO EXPERIMENTAL 2^2

Puesto que el objetivo es evaluar como influyen k factores en un proceso y descubrir si interaccionan entre ellos, el diseño factorial completo 2^k es la estrategia experimental óptima. Este diseño permite explorar una zona escogida del dominio experimental y encontrar una dirección prometedora para la optimización posterior. Por su sencillez, una matriz de experimentos factorial completa 2^k no requiere un software especializado para construirla ni para analizar sus resultados. En estos diseños, cada factor se estudia a solo dos niveles y sus experimentos contemplan todas las combinaciones de cada nivel de un factor con todos los niveles de los otros factores (Ferré et al. [4]).

Para optimizar procesos de fabricación, condiciones de reacción y métodos de análisis entre otros, es necesario saber cuáles variables influyen significativamente en el sistema y cómo afectan. A menudo la información no esta disponible y se genera experimentalmente. Primero se seleccionan todas las variables que podrían influir en la variable de respuesta.

Seguido la siguiente etapa es escoger la estrategia experimental. La Tabla 4 y la Figura 1 muestran el dominio experimental combinado para los dos factores expresado en unidades codificadas y particularizado para las variables de esta prueba. Cada punto es un posible experimento.

Tabla 4. Factores a emplear en el diseño de experimentos para evaluar la eficiencia del compuesto H25A en la remoción de cobre.

Factores	*Dominio experimental*	
	Nivel (-)	*Nivel (+)*
X1*	9	12
X2*	0.25	5

X1* es el pH de la solución

X2* es la concentración del compuesto (mg/L)

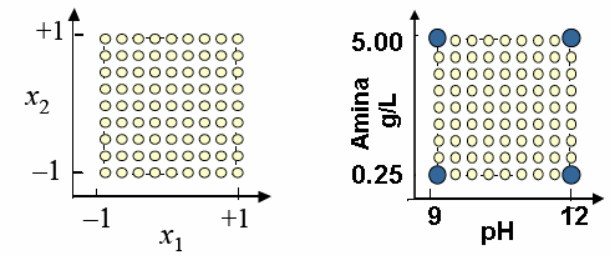


Figura 1. Domino experimental para dos factores continuos expresado en variables codificadas (izquierda) y variables reales (derecha). Los experimentos de los vértices corresponden al diseño factorial completo 2^2.

La experimentación más económica (mínimo número de experimentos) es aquella en la que cada factor toma sólo dos valores (niveles); y la que proporcionará la información con menor incertidumbre es aquella en la que estos valores son los extremos del dominio experimental, –1 y +1. La matriz de experimentos se obtiene combinando los dos niveles de los dos factores. Este diseño se denomina factorial completo 2^2 (el 2 de la base

indica que cada factor toma sólo dos valores).

A continuación, la matriz de experimentos se concreta para nuestro estudio sustituyendo los valores + y – de las variables codificadas por los valores de las variables reales. Así se obtiene el *plan de experimentación* (ver Tabla 5), que comprende, de forma estructurada y fácilmente comprensible, la lista de experimentos a realizar. Por ejemplo, el experimento 1 se realizará a pH 9 con una concentración de colector de 0.25 g/L.

Antes de llevar a cabo los experimentos hay que comprobar que todos sean factibles. Si alguno corresponde a una combinación de factores que no es de interés económico o es imposible llevarlo a la práctica, se puede reemplazar por otro que complete el diseño con la mínima pérdida de calidad.

A continuación se realizan los experimentos. En la Tabla 5 se muestran las remociones de cobre obtenidas y en la Figura 2 se muestra su posición en el dominio experimental. Los resultados de todas las pruebas, incluyendo las réplicas que se encuentran en la Tabla 6.

4.1 Interpretación de los resultados

Las cuatro respuestas obtenidas (tomando los promedios) se pueden combinar para obtener cuatro informaciones (tantas como experimentos se hayan realizado):

Valor promedio del nivel de

$$b0 = (+ y1 + y2 + y3 + y4) / 4 = 31.3375 \quad (1)$$

Efecto principal del nivel de pH

$$b\,pH = (- y1 + y2 - y3 + y4) / (2/3) = -21.25 \quad (2)$$

Efecto principal de la cantidad de colector

$$b(\text{amina}) = (- y1 - y2 + y3 + y4) /(2/3) = 159.34 \quad (3)$$

Efecto de interacción entre la cantidad de colector y el nivel de pH

$$b\,pH \cdot(\text{amina}) = (+ y1 - y2 - y3 + y4) / (2/3) = 7.12 \quad (4)$$

El *valor promedio* indica alrededor de qué valor están distribuidas las respuestas.

Si ningún factor tuviera efecto, esta distribución sería debida a la incertidumbre experimental. $b0$ es también el valor predicho en el centro del dominio1 experimental (cuando $x1 = 0$ y $x2 = 0$) si el fenómeno se comporta linealmente.

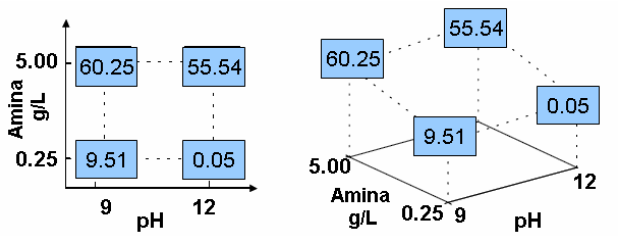


Figura 2. Remociones obtenidas con los experimentos del diseño factorial 2^2 para la prueba uno.

Tabla 5. Plan de experimentos y porcentajes de eliminación de cobre obtenidos.

	Matriz de experimentos		*Plan de experimentación*	
	X_1	X_2	*pH*	*Amina (g/L)*
1	-	-	9	0.25
2	+	-	12	0.25
3	-	+	9	5.00
4	+	+	12	5.00

Respuesta de remoción de cobre, %		
Prueba	*Duplicado*	*Triplicado*
9.51(y1)	9.00(y1)	9.79(y1)
0.05(y2)	0.09(y2)	0.05(y2)
60.25(y3)	61.63(y3)	61.27(y3)
55.54(y4)	55.12(y4)	56.87(y4)

El *efecto principal* de cada factor indica la variación *promedio* de la respuesta cuando cambia ese factor. Se calcula como la respuesta media cuando el factor está en el nivel alto + menos la respuesta media cuando el factor está en el nivel bajo – .

El primer paso para interpretar los efectos principales es comprobar que la variación observada en la respuesta es debida a un efecto real de cada factor y no al error experimental. Para no entrar en detalles, se considera que los dos efectos son significativos y que no parecen fruto de la imprecisión de la experimentación. En este caso, podemos interpretar sus valores. En principio, cuanto más varía la respuesta, mayor es el efecto principal. $b\,pH$ = -21.25 indica que variar el nivel de pH del nivel inferior al superior (de 9 a 12) disminuye el rendimiento un 21.25%, en promedio. La concentración de colector tiene un efecto mayor:

variarla de 0.25 a 5.00 g/L aumenta el rendimiento en un 159.34 %.

El *efecto de interacción* entre el pH y cantidad de colector es la cuarta información que se puede obtener del diseño factorial 2^2. Existe interacción cuando el efecto de un factor depende de qué valor tome el otro factor. Las Pruebas 1 se realizaron con 0.25 g/L de colector. Por tanto, la variación en la remoción % cobre es:

$$b\ pH^- = y1 - y2 = 9.51 - 0.05 = 9.46 \quad (5)$$

Y nos indica que efecto tiende a cambiar el nivel de pH cuando se trabaja a concentración baja (indicada con el signo – en $b\ pH^-$). De igual modo, los experimentos 3 y 4 permiten conocer el efecto de aumentar el nivel de pH cuando se trabaja a 5.00 g/L:

$$b\ pH^+ = y3 - y4 = 60.25 - 55.54 = 4.71 \quad (6)$$

Tanto $b\ pH^-$ como $b\ pH^+$ indican el efecto de la cantidad de compuesto, pero a dos niveles de pH distintos. El efecto de interacción se calcula como su diferencia promedio:

$$b\ pH \cdot (\text{amina}) = (\ b\ pH^- + b\ pH^+\ )/2 = 7.08 \quad (7)$$

Si no existe interacción, $b\ pH^- = b\ pH^+$ y $b\ pH \cdot (\text{amina}) = 0$ y los factores son *independientes*.

Cuanto más distintos sean $b\ pH^+$ y $b\ pH^-$ mayor será $b\ pH \cdot (\text{amina})$. En nuestro ejemplo, $b\ pH^+$ y $b\ pH^-$ no son muy parecidos y, en consecuencia, el efecto de interacción entre los dos factores es grande comparado con los dos efectos principales. Incluso $b\ pH \cdot (\text{amina}) = 7.08$ podría ser debido al error experimental.

Como conclusión, la experimentación ha permitido determinar que la remoción de cobre aumenta tanto al aumentar la concentración de amina, como al disminuir el nivel de pH. Puesto que el mayor efecto lo tiene la concentración de la amina, este factor es el que se debe controlar más detenidamente, y es el primero que hay que considerar para optimizar el rendimiento.

La Tabla 7 presenta los valores de los factores que intervienen en el experimento. Con estos valores y con los reportados en la Tabla 6, se obtiene la ecuación que describe en comportamiento de la eliminación de cobre por medio de adiciones de H25A en función del pH y de la cantidad de compuesto adicionado. Esto dentro de los límites estudiados. La ecuación resultante es la Ecuación (8).

Tabla 6. Resultados obtenidos para todas las pruebas del diseño experimental a una concentración de cobre inicial de 722 mg/L y utilizando la amina H25A.

Concentración de amina 0.25 g/L.				
pH	*Concentración de cobre (mg/L)*	*σ (mg/L)*	*% de Cu removido*	*Prom. %Cu*
9.06	653.33	4.19	9.51	
9.06	657.00	13.85	9.00	
9.06	651.33	4.61	9.79	9.43
12.06	721.67	7.57	0.05	
12.06	721.33	12.85	0.09	
12.06	721.67	7.57	0.05	0.06

Concentración de amina 5.00 g/L				
pH	*Concentración de cobre (mg/L)*	*σ (mg/L)*	*% de Cu removido*	*Prom. %Cu*
9.06	287.00	8.71	60.25	
9.06	277.00	8.71	61.63	
9.06	279.67	9.42	61.27	61.05
12.06	321.00	4.00	55.54	
12.06	324.00	3.46	55.12	
12.06	311.67	4.16	56.83	55.83

Tabla 7. Valores de los factores que intervienen en el experimento.

pH	A	-7.29
Amina	B	53.69
Interacción	AB	2.07

$$\%\ \text{Eliminación de cobre} = 35.4897 - 3.1969\ pH + 8.2422\ (\text{amina}) + 0.2916\ pH\ (\text{amina}) \quad (8)$$

Para (amina) = concentración de reactivo (H25A) adicionado en g por litro de solución.

Se realizó un análisis de varianza para demostrar la confiabilidad del experimento, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 8.

Tabla 8. Análisis de varianza con una confiabilidad del 95.03 %

Fuentes de variación	*Suma de cuadrados*	*Grados de libertad*	*Suma de cuadrados Medios*	F_0
pH	159.63	1	159.63	0.40
Amina	8648.95	1	8648.96	21.92
pH·Amina	12.94	1	12.95	0.03
ERROR	3156.88	8	394.61	
TOTAL	11978.42	11		

5. CONCLUSIONES

5.1 Diseño Factorial 2^2

Los diseños factoriales completos son la estrategia experimental óptima para estudiar simultáneamente el efecto de varios factores sobre la respuesta y sus interacciones. Por su potencia y sencillez, su campo de aplicación es muy amplio:

- Para identificar qué variables influyen en una reacción, para luego poder optimizarlas hasta alcanzar el rendimiento deseado.
- Para decidir qué se debe ajustar en el nuevo proceso de fabricación para que no se produzcan tantos productos fuera de especificaciones.

5.2 Estudio preliminar de la efectividad de compuestos para la remoción de cobre

Analizando los resultados obtenidos para los diferentes tipos de aminas (D25A, H25A, D4A, D25P, ver Tabla 3), a un pH de 12 se obtuvo un máximo de 3.13 % de remoción de cobre utilizando el D25A, un 1.82 % al utilizar H25A y un 1.73 % con el D4A. Para las pruebas realizadas a pH de 8, se tiene que el H25A alcanza una remoción de cobre del 8.63 %, el D25A de 5.09% y el D4A de 8 %. Todos los compuestos aumentaron su eficiencia de remoción al disminuir el pH. De este estudio preliminar se decidió el realizar el diseño de experimentos para el compuesto H25A.

5.3 Estudio factorial

Los resultados obtenidos en el diseño experimental realizado conducen a la siguiente ecuación que describe la remoción de cobre para cuando se utiliza la H25A (amina en g/L):

$$\% \text{ Eliminación de cobre} = 35.4897 - 3.1969\ pH + 8.2422\ (amina) + 0.2916\ pH\ (amina)$$

De aquí puede verse que tanto el pH como la cantidad de amina afectan la eficiencia de eliminación de cobre. Un aumento en la cantidad de amina incrementará la remoción de cobre, de la misma manera que lo hará una disminución del pH. El efecto más importante es el de la cantidad de amina, por lo que valdría la pena explorar cantidades mayores a las estudiadas en este trabajo. La mayor eficiencia obtenida utilizando el H25A (aprox. 60 %), y se obtuvo para un pH de 9 y una adición de 5 g de H25A/L de solución. Si bien esta eliminación de cobre no sería suficiente para poder descargar el efluente al medio ambiente, sí lo sería para recircular la solución al proceso, lo que redundaría en grandes beneficios para la planta.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] Davis, M.R., Sole, K.C., MacKenzie, M.W. y Virnig, M.J., Recovery of Cu and CN^- by SX from solutions produced in leaching of Cu/Au ores. ALTA 1998 Copper Hydrometallurgy Forum: Queensland, Australia, pp. 2-16.

[2] Lu, J., Dreisinger, D.B. y Cooper, W.C., THERMODYNAMICS OF THE AQUEOUS COPPER-CYANIDE SYSTEM. Hydrometallurgy, 2002, **66(14)**, pp. 23-36.

[3] Valenzuela, J.L., Aguayo, S., Parga, J.R. y Lewis, R.G., Gold solvent extraction from alkaline cyanide Solutions using Lix. 79 extractant. Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie. TMS, 2003, (1), pp. 881-889.

[4] Ferré, J. y Rius, F.X., Técnicas de Laboratorio, Diseño factorial, 274, 2002, pp. 648-652.