



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ingeniería de Calidad y Productividad

Caracterización del reciclamiento de acumuladores comerciales mexicanos para
establecer un modelo matemático

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ingeniería de calidad y productividad

Presenta

I.G.E. Sandra Beatriz Cruz Pérez

Dirigido por

C. a Dr. Eric Leonardo Huerta Manzanilla

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

Fecha de aprobación por el Consejo Universitario (septiembre, 2021)

México



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ingeniería de Calidad y Productividad

Caracterización del reciclamiento de acumuladores comerciales mexicanos para
establecer un modelo matemático

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ingeniería de calidad y productividad

Presenta

I.G.E. Sandra Beatriz Cruz Pérez

Dirigido por

C. a Dr. Eric Leonardo Huerta Manzanilla

C. a Dr. Eric Leonardo Huerta Manzanilla

Presidente

M.I. Javier García Pérez

Secretario

M.A.P José Agustín Martínez Rodríguez

Vocal

Dr. Adrián Sosa Domínguez

Suplente

M.I. Genaro Spíndola Barrón

Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

Fecha de aprobación por el Consejo Universitario (septiembre, 2021)

México

Dedicatoria

A mis padres y hermanas, ustedes son mis pilares.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Agradecimientos

A mi mamá, papá y hermanas por apoyarme desde siempre. Gracias, papá y mamá, por siempre alentarme y no limitarme. Gracias por su educación y amor.

A César Osorio, por el apoyo y la motivación en todo momento.

A mis profesores por el aprendizaje y la aportación a mi formación profesional y personal.

A cada uno de los miembros de mi sínodo por sus acertadas observaciones en pro del proyecto.

A cada uno de mis compañeros de maestría por el círculo de apoyo.

A las personas que se cruzaron en el camino y me ayudaron.

A los retos de la vida.

Al Centro de Estudios Académicos sobre Contaminación Ambiental (CEACA), que con la gran ayuda del Dr. Adrián Sosa pude acceder a uno de los laboratorios para realizar mi experimentación e investigación, esto fue parte crucial para el desarrollo del proyecto de tesis.

A la Universidad Autónoma de Querétaro y a la Facultad de Ingeniería.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de posgrado.

Índice general

I.	Introducción.....	1
II.	Antecedentes	4
2.1.	El plomo y baterías de plomo-ácido.....	5
2.2.	Clasificación de baterías de plomo-ácido	6
2.3.	Métodos de reciclamiento de plomo	9
2.4.	Extracción de plomo de baterías automotrices	11
2.5.	Cuantificación del plomo recuperado.....	13
2.6.	Diseño experimental para la recuperación del plomo	15
2.7.	Fundamentación para la propuesta de modelo.....	17
2.7.1.	Diseño de experimentos.....	17
2.7.2.	Diseño factorial.....	17
2.7.3.	Diseño factorial completo	18
2.7.4.	Diseño factorial fraccionado	19
2.7.5.	Diseño optimizado del experimento	19
2.7.6.	Prueba de normalidad Shapiro Wilk	20
2.7.7.	Curtosis	20
2.7.8.	Análisis de varianza (ANOVA).....	21
2.7.9.	Coeficiente de correlación R y R ²	21
III.	Hipótesis	22
IV.	Objetivos	22
4.1.	Objetivo general	22
4.2.	Objetivos específicos	23
V.	Metodología.....	23
5.1.	Diseño experimental avanzado.....	24
5.2.	Metodología para recuperar el plomo de baterías plomo-ácido usadas ...	26
5.2.1.	Muestra, materiales, métodos y equipo.....	26

5.2.2.	Recolección de material de la batería del automóvil.	28
5.2.3.	Obtención de materiales para la lixiviación	29
5.2.4.	Lixiviación de las muestras.....	29
5.2.5.	Cuantificación del plomo por voltamperometría cíclica	31
5.3.	Construcción de modelo	35
5.3.1.	Diseño de modelo	35
5.3.2.	Elaboración de propuesta de modelo matemático	36
5.3.3.	Verificación de modelo	37
VI.	Resultados y discusión	37
6.1.	Resultados.....	37
6.2.	Discusión	63
VII.	Conclusiones.....	69
VIII.	Bibliografía	72
IX.	Anexos	83
	Anexo 1. Consideraciones éticas.....	84
	Anexo 2. Código en R para el diseño experimental optimizado.	90

Índice de figuras

Figura 1	Esquema de batería.....	5
Figura 2	Celdas y placas.....	6
Figura 3	Clasificación de baterías	7
Figura 4	Diagrama general de metodología	24
Figura 5	Descripción específica de la experimentación	28
Figura 6	Reacciones de muestra en agua regia.....	30
Figura 7	Muestra en digestión ácida	30
Figura 8	Muestras aforadas de sección A.....	31
Figura 9	Señal de plomo en batería A 2016.....	33
Figura 10	Curva de calibración para el estudio	34
Figura 11	Diagrama SIPOC de la metodología	35
Figura 12	Electrolito encontrado en baterías.....	37
Figura 13	Manipulación de pasta de plomo.....	38
Figura 14	Lectura C.2016.30.7.....	41
Figura 15	Lectura B.2016.30.7	42

Figura 16 Lectura A.2014.30.7	42
Figura 17 Batería A.18.45.9	43
Figura 18 Batería A.14.15.9	43
Figura 19 Histograma de resultados	47
Figura 20 Análisis de capacidad	48
Figura 21 Efectos principales	49
Figura 22 ANOVA anc.....	50
Figura 23 ANOVA mod2.....	50
Figura 24 ANOVA mod3.....	51
Figura 25 Distribución semianormal	52
Figura 26 Comportamiento modelo anC	53
Figura 27 ANOVA anc5.....	54
Figura 28 <i>Comportamiento del modelo anc5</i>	55
Figura 29 Efectos de los factores.....	56
Figura 30 Residuales del modelo.....	57
Figura 31 Relación entre cantidad de plomo y variables principales.....	58
Figura 32 Gráfico de linealidad de residuos	59
Figura 33 Gráfico de normalidad de residuos	60
Figura 34 <i>Homocedasticidad del modelo</i>	61
Figura 35 Evaluación de multicolinealidad	62
Figura 36 <i>Distancia de Cook</i>	63

Índice de tablas

Tabla 1 Comparación entre métodos de reciclamiento	10
Tabla 2 Nombres de variables y sus niveles	25
Tabla 3 Corridas experimentales.....	25
Tabla 4 Puntos de la curva de calibración.....	34
Tabla 5 Reporte de plomo en muestras preliminares	44
Tabla 6 Resultados experimentales	45
Tabla 7 Tendencia central de resultados.....	46
Tabla 8 Reporte de compuestos.....	39
Tabla 9 Conversiones de peso molecular.....	39
Tabla 10 Plomo encontrado en BPAU	40
Tabla 11 Comparación de modelos.....	65
Tabla 12 Ejercicio predictivo.....	65

Abreviaturas y siglas

AGM: Absorbed Glass Mat

BPA: Batería de plomo-ácido

BPAU: Batería de plomo-ácido usada

Br- Bromo

Cl: Cloro

CONACyT. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

DFC: Diseño factorial completo

DFF: Diseño factorial fraccionado

DOE: Diseño de experimentos

EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético

FTO: Estaño dopado con flúor

VLA: Vented lead-acid

VRLA: Valve regulated lead-acid

ONU: Organización de las Naciones Unidas

XDR: difracción de rayos X

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Resumen

La cuantificación del plomo es importante para mejorar el proceso industrial de reciclaje. La reutilización del plomo disminuye en ~40% el uso de energía utilizada en comparación con la extracción de plomo virgen, y al mismo tiempo minoriza el impacto ambiental y su efecto sobre la salud humana. Las baterías automotrices se componen de pasta de plomo (68% de su peso en kg) que puede ser recuperada a través de métodos hidrometalúrgicos. Una alternativa para identificar la cantidad de plomo reutilizable es a través del diseño de experimentos pues esta herramienta mide la variación y cuantifica el impacto de las variables involucradas con respecto a la cantidad de plomo recuperable. El objetivo de trabajo es desarrollar un modelo matemático que permita inferir la cantidad de plomo existente en baterías usadas de plomo-ácido en función de la marca comercial, el tiempo de fabricación, el tiempo de digestión y el tiempo de recubrimiento del electrodo de trabajo. Para cumplir con lo anterior, el proceso de cuantificación es caracterizado a través de la aplicación de herramientas estadísticas como pruebas de normalidad, análisis de varianza y análisis de efectos principales. La aplicación del diseño avanzado de experimentos logró la optimización del 88% del experimento con 18 corridas y un D-optimal de 100%. Finalmente, con los datos obtenidos, se identificó que la variable con mayor impacto fue el tiempo de digestión ácida de la muestra y que la cantidad de plomo presente en las baterías es 42%, el modelo reportó $r^2=0.9989$ y $r^2_{ajustada}=0.9807$. El beneficio de esta tesis fue reducir la cantidad de recursos necesarios para recuperar el plomo de baterías de plomo-ácido usadas (BPAU) en relación con las características de las baterías a través del diseño experimental usado en ingeniería de calidad. La capacidad de inferir sobre la cantidad de plomo aumenta la capacidad de rendimiento de los procesos industriales convencionales.

Palabras clave: *diseño de experimentos, baterías plomo-ácido, caracterización, reciclaje*

Abstract

Lead quantification is important to improve the industrial recycling process. The reusing of lead reduces the use of energy used by ~ 40% compared to the extraction of virgin lead, and at the same time reduces environmental impact and effect on human health. Automotive batteries are made up of lead paste (68% of its weight in kg) that can be recovered through hydrometallurgical methods. An alternative to measuring the amount of reusable lead is through the design of experiments, as this tool measures the variation and quantifies the impact of the variables involved concerning the amount of recoverable lead. The objective of the work is to develop a mathematical model that allows inferring the amount of lead in used lead-acid batteries based on the commercial brand, the manufacturing time, the digestion time, and the coating time of the working electrode. To comply with the above, the quantification process is described through the application of statistical tools such as normality tests, analysis of variance, and analysis of main effects. The application of advanced design of experiments achieved the optimization of 88% of the experiment with 18 runs and a D-optimal of 100%. Finally, with the data obtained, it was identified that the variable with the greatest impact was the acid digestion time of the sample and that the amount of lead present in the batteries is 42%, the model reported $r^2=0.9989$ and $r^{2adj}=0.9807$. The benefit of this thesis is to reduce the number of resources required to recover lead from used lead-acid batteries in relation to the characteristics of batteries through the experimental design used in quality engineering. The ability to infer the amount of lead increases the performance of conventional industrial processes.

Keywords: *design of experiments, lead-acid batteries, characterization, recycling*

I. Introducción

La caracterización del proceso de reciclaje de plomo, en acumuladores comerciales mexicanos, es primordial para la reutilización en la manufactura de nuevos productos. La reutilización de plomo, comúnmente presente en baterías automotrices, debe cumplir ciertas especificaciones técnicas que validen su reutilización en la manufactura de otros productos como baterías de plomo-acido, aleaciones, productos químicos, entre otros. El plomo puede reutilizarse y con ello, reducir costos de extracción.

Las estadísticas sobre los principales usos del plomo demuestran que la fabricación de baterías de uso automotriz utiliza alrededor del 85% de la demanda mundial del metal plomo refinado (OMS, 2017). Las baterías automotrices se componen principalmente por plomo (63% de su peso en kg) y tienen una vida útil de 55 meses en promedio. Los electrodos almacenan plomo y al igual que la pasta de plomo, estos pueden ser reutilizado casi al 99% para obtener plomo elemental, a través de procesos probados en laboratorios (Qi et al., 2014). El plomo recuperable también se encuentra en las celdas de la batería y separadores de placas (Chen et al., 2015; Comisión para la Cooperación Ambiental, 2016).

La recuperación de plomo se traduce en un ahorro de energía de hasta el 40% al evitar la extracción de plomo virgen (Ma & Qiu, 2015; Plomo, 2004). La recuperación de este mineral reduce la emisión de residuos, daños al ecosistema y se obtienen beneficios en temas de salud y medio ambiente. De la misma manera, la industria mexicana se beneficia al lograr mayor eficacia en la cadena de suministro, en ahorro energético y económico (Córdova Pizarro, 2019; Kaza et al., 2018; Nuñez-Acosta, 2018). Para lograr esto, el sector industrial y tecnológico debe implementar acciones de aprovechamiento y proyectos de investigación con respecto a la valoración del reciclamiento de plomo (Rada et al., 2018).

En su Objetivo 12 de la Agenda 2030 de la ONU, para el Desarrollo Sostenible, se planteó “Garantizar modalidades de Producción y Consumo Responsables” con la intención de disminuir la generación de desechos mediante

acciones de reducción, reciclado y/o reutilización (Kaza et al., 2018; Organización de las Naciones Unidas, 2017). Aunado a esto, las tendencias indican que se migrara al uso de baterías eléctricas en los vehículos dejando a cientos de vehículos de combustión interna y sus baterías en riesgo de terminar como desechos altamente nocivos para el medio ambiente y la salud humana. A nivel mundial, en el 2015 la cantidad de baterías de uso automotriz fue de 1.1 billones de unidades mientras que, en México, en el 2014 se usaron 35 millones de estas (Melville, 2019; ONU-Hábitad, 2015). La caracterización estadística basada en las condiciones de las baterías desechadas promueve su reincorporación a las cadenas de suministro.

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) tiene como parte de sus objetivos estratégicos el desarrollo de recursos humanos competentes y comprometidos. La inversión en el capital humano tiene como objetivo la creación de proyectos que ayuden al desarrollo técnico y tecnológico del país con soluciones viables para elevar la calidad de vida de los mexicanos a través de proyectos de investigación (CONACyT, 2019; De León, 2019). Los recursos que otorga CONACyT pueden ser usados para para la resolución de problemas ambientales a través de la capacitación de personal (Álvarez-Buylla, 2018).

La Universidad Autónoma de Querétaro tiene como misión institucional atender problemas mundiales, nacionales y locales que se relacionen con el desarrollo sustentable (UAQ, 2019). La investigación sobre el reciclamiento de plomo y su caracterización es un acercamiento al cumplimiento de este propósito institucional. Para lograr este propósito se necesitan investigadores y personal preocupado por la atención a problemas ambientales haciendo énfasis en el desarrollo de oportunidades para el sector industrial, esta demanda se puede atender con proyectos de investigación semejantes al que se propone.

La ingeniería de calidad es adaptable a diversas esferas industriales. Esta rama de la ingeniería tiene herramientas para entender procesos que se desean mejorar. Debido a la adaptabilidad de esta materia, se implementó en el proyecto

para entender e identificar el comportamiento de las variaciones entre las variables y como afecta a la recuperación de plomo. El recurso principal fue la aplicación del diseño de experimentos, cuyo propósito es entender e inferir sobre el comportamiento de las variables que intervienen en la recuperación del plomo basado en la cuantificación del elemento.

Por otro lado, se espera que el plomo contenido dentro de baterías usadas aún conserve sus propiedades químicas a pesar del tiempo expuesto a condiciones ambientales. Sin embargo, la cantidad de plomo recuperable puede variar dependiendo de las características que la batería tenga, mismas que son importantes para el estudio con el fin de mejorar el proceso de obtención de plomo secundario (Ting et al., 2012; UNEP et al., 2019). Para ello, es importante determinar las variables adecuadas para el fenómeno estudiado.

Las variables tiempo de fabricación, origen de la muestra o cualquier otro aspecto relacionado con proceso químico de tratamiento de una BPAU puede ser causante de variación en la medición de la cantidad de plomo que se puede recuperar. La importancia de la cuantificación de este elemento a través de un proceso estandarizado ofrece una opción para la mejora del proceso a nivel industrial, además, la caracterización del proceso aplica técnicas de diseño experimental donde se identifican los elementos que aportan variación al proceso y con ello, permite construir un modelo predictivo que podría usarse con diferentes marcas comerciales de baterías. Por lo anterior, es necesario realizar pruebas analizando las diversas variables que pueden afectar al proceso (Niu & Xie, 2019).

La caracterización estadística de la cuantificación del plomo debe realizarse para identificar su desempeño y su estabilidad. La primera fase del proyecto estuvo orientado a recuperar la pasta de plomo de BPAU y cuantificar la cantidad de elemento existente observando la variación y el impacto de las variables seleccionadas. En la segunda fase se generó un modelo predictivo sobre la cantidad de plomo recuperable.

II. Antecedentes

Los antecedentes se dividen en dos secciones. La primera sección está destinada a los antecedentes de las baterías de plomo-ácido, la clasificación de estas baterías, los métodos de reciclamiento de plomo y la extracción de plomo en baterías automotrices. En la segunda sección se encuentran los fundamentos matemáticos del diseño experimental y la creación de un modelo matemático.

Es importante mencionar que, la fabricación de cualquier artículo implica el uso de recursos tecnológicos, humanos y monetarios. Algunas veces, en la elaboración de productos, no se considera la pérdida de energía y el desperdicio de materia prima (Macarthur, 2013). Recientemente, en ciertos procesos de fabricación se ha mejorado la gestión de sus recursos con el objetivo de asegurar la sustentabilidad del medio ambiente y migrar sus sistemas de producción hacia una economía circular donde se optimice el uso de materias primas (Singh & Ordoñez, 2016). En este sentido, la economía circular maximiza el reúso de materiales a partir de la reutilización de minerales y/o componentes de artículos desechados. Al mismo tiempo, se reduce la cantidad de residuos que podrían impactar ambientalmente y se optimiza el uso de energía al disminuir las actividades de extracción y manipulación de materias primas (Matsumoto et al., 2017; Su et al., 2017).

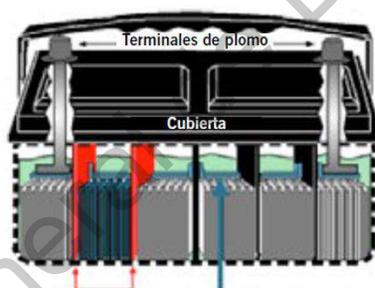
Los artículos que son desechados contienen materiales que pueden ser aprovechados para la fabricación de otros nuevos. Estos materiales son sometidos a ciertas transformaciones físicas o químicas para que adopten nuevas características que les permitan ser utilizados en la fabricación de otro producto (M. Zhang & Fu, 2015). Aunque, la reutilización de los minerales y su rendimiento puede estar en función de variables que afecten el cumplimiento de requisitos de calidad solicitados por el fabricante (Ardeshirilajimi & Azadivar, 2015).

2.1. El plomo y baterías de plomo-ácido

La BPA fue inventada por Gaston Plante en 1859. Las baterías plomo-ácido se componen de diversos materiales y partes. Los materiales que forman una batería plomo-ácido son el plomo metálico o pasta de óxido de plomo (PbO), plástico tipo polipropileno, también se compone de ácido sulfúrico y elementos químicos en menor grado; como el arsénico, cadmio, antimonio, bismuto, plata, cobre, sulfato de bario, estaño o lignina (Comisión para la Cooperación Ambiental, 2016; Lin et al., 2006; Orapeleng et al., 2018). Este tipo de baterías son utilizadas en vehículos de combustión interna (Tariq et al., 2017) cuya estructura interna puede verse en la Figura 1 y Figura 2.

Figura 1

Esquema de batería



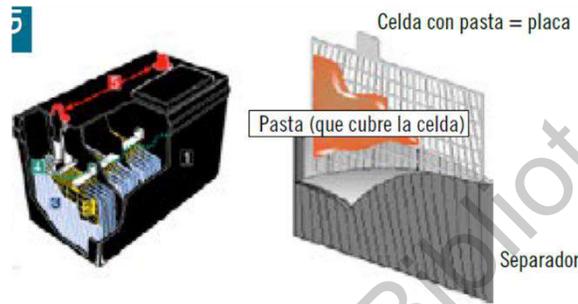
Nota: Adaptado de Comisión para la Cooperación Ambiental, 2016.

El principal componente de la batería es el plomo que, a diferencia de otros metales no ferrosos, se puede recuperar de casi de todas sus aplicaciones. Este elemento posee la tasa de reciclaje más alta de todos los metales no ferrosos comunes, aproximadamente 95-99%, en condiciones de laboratorio, del total contenido en el producto de origen (Andrews et al., 2000; Sang et al., 2015; Sullivan & Gaines, 2012). Sin embargo, en la esfera productiva se ha registrado poco más de 90% con gran variación en el proceso de recuperación en condiciones industriales actuales.

Las partes que conforman una batería son los electrodos positivos y negativos (cátodo y ánodo, respectivamente), la carcasa de plástico, las placas internas de plomo, el electrolito (solución de ácido sulfúrico) y las placas de separación (Ellis & Mirza, 2010).

Figura 2

Celdas y placas



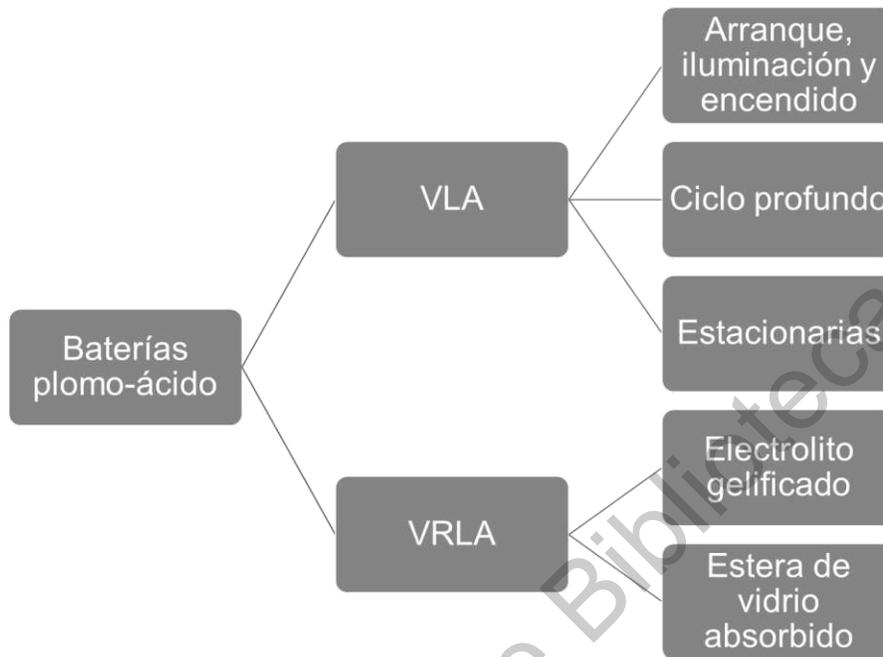
Nota: Adaptado de Comisión para la Cooperación Ambiental, 2016.

2.2. Clasificación de baterías de plomo-ácido

Las baterías de plomo-ácido son el medio de almacenamiento más popular para el sector automotriz y son clasificadas según el tipo de fabricación en BPA ventiladas (VLA por sus siglas en inglés vented lead-acid) o BPA reguladas por válvula (VRLA por sus siglas en inglés valve regulated lead-acid) (Garche et al., 2015). En la Figura 3 se aprecian las clasificaciones de las baterías plomo-ácido y sus secciones. Las baterías estudiadas en el proyecto son de arranque, iluminación y encendido.

Figura 3

Clasificación de baterías



Las BPA VLA también son conocidas como baterías abiertas, “flooded” o “wet”, de electrolito inundado. En este tipo de baterías, los electrodos se encuentran sumergidos en exceso de electrolito en estado líquido. Existe una subdivisión en esta categoría y se conforma de 3 subgrupos; el primero integrado por baterías de arranque, iluminación y encendido, el segundo incluye baterías de ciclo profundo y el tercero compuesto por baterías estacionarias. Las baterías del primer subgrupo se caracterizan por un ciclo de vida corto, poseen un nivel de corriente óptimo a bajo costo y son usados en sistemas de automoción (Camargo et al., 2019). Las baterías de ciclo profundo son utilizadas para descargas profundas. Por último, las baterías VLA de tipo estacionarias son aquellas que suministran energía en operaciones de control de emergencia en subestaciones y en sistemas de telecomunicaciones. Este tipo de baterías tienen periodos prolongados de vida útil y requieren poco mantenimiento (Deveau et al., 2015).

Las baterías BPA VLA tienen una vida útil de 15 a 20 años, en ellas el principal modo de falla es la pérdida de electrolito que ocasiona la reducción gradual del rendimiento. Otros modos de falla de BPA VLA son la formación irreversible de sulfato de plomo, la estratificación de electrolitos, la corrosión de la placa positiva, el desprendimiento, la formación de lodo y el corto circuito interno (Franke & Kowal, 2018; Ouyang et al., 2015). Las baterías BPA VLA tienen un largo periodo de actividad, aunque, como en otras clasificaciones, depende de la cantidad de electrolito para funcionar.

Las BPA selladas o reguladas son llamadas también baterías de plomo-ácido reguladas por válvula (VRLA por sus siglas en inglés Valve Regulated Lead-acid). Este tipo de baterías tienen presencia de electrolito inmovilizado en un separador adsorbente de gel y se encuentran selladas para evitar la evaporación del electrolito. Es una batería de muy bajo mantenimiento y están diseñadas para maximizar la recombinación de oxígeno y promover la transferencia de oxígeno. Usan válvulas de alta presión, en las baterías VRLA, el oxígeno y el hidrogeno se recombinan con el agua. La principal desventaja de esta batería es que tiene un tiempo de vida útil más corto (Enos, 2015).

Las baterías VRLA se dividen en dos grupos: las baterías de electrolito gelificado (Gelled electrolyte) y las baterías de estera de vidrio absorbido (AGM por sus siglas en inglés; Absorbed Glass Mat). En las baterías de gel, el electrolito se distribuye alrededor de placas y separadores mientras que, en las baterías AGM están separadas con fibra de vidrio porosa que al mismo tiempo es absorbente con la función de mantener el electrolito en contacto con las placas. Ambas opciones son baterías recombinadas (Camargo et al., 2019; Keshan et al., 2016).

Existen diversas razones de falla para una batería VRLA. Las principales fallas prematuras se originan a una temperatura de funcionamiento excesiva, ciclos de carga y descarga altos, voltaje flotante inadecuado o instalación incorrecta. Las altas temperaturas reducen la vida útil, un aumento de temperatura de 10°C disminuye la vida útil esperada en un 50% pues las altas temperaturas

aumentan la velocidad de difusión del agua a través del contenedor y contribuye al secado de las celdas (Liu & Wang, 2010).

Las fallas que se presentan en las baterías de plomo-ácido dependen en gran medida de su composición. Diversos trabajos (Culpin & Rand, 1991; Hernandez et al., 2006; Zou et al., 2018) mencionaron que el rendimiento de la BPA depende del diseño de la celda, la composición, el material externo o las condiciones ambientales a las que se somete la batería. Dicho lo anterior, los factores responsables de la degradación del rendimiento de esta unidad de estudio son diversos (Hernandez et al., 2006).

2.3. Métodos de reciclamiento de plomo

Los métodos de reciclaje de baterías plomo-ácido se agrupan en dos procesos. La clasificación involucra a los procesos hidrometalúrgicos y los procesos pirometalúrgicos (Espinosa et al., 2004; W. Zhang et al., 2016).

El proceso hidrometalúrgico emplea soluciones acuosas como agente de disolución para la recuperación de metales. El método hidrometalúrgico en las baterías plomo-ácido consiste en lixiviar el ácido y colocar los metales en una solución limpiadora. Los metales se recuperan con precipitación al alterar el pH de la solución, a través de agentes de reacción o por medio de electrólisis. Posteriormente, el metal puede tratarse por voltamperometría, electrólisis o precipitación (Energía, 2007; García-Villa & Martínez-Martínez, 2016).

La lixiviación es un proceso derivado de la hidrometalurgia. Este proceso consiste en disolver de forma parcial, o completa un sólido en un medio acuoso para recuperar determinados elementos integrados en él. Las diversas variantes de lixiviación demostraron ser procesos más amigables con el ambiente y con mayor ahorro económico (García-Villa & Martínez-Martínez, 2016). Este método ha sido recientemente utilizado en baterías de plomo-ácido (Ellis & Mirza, 2010)

La pirometalurgia es un proceso en el que calientan materiales a diversas temperaturas. El objetivo de este método es recuperar la materia prima a través de diferentes puntos de calentamiento que poseen los diversos elementos que

componen a la BPAU (Lin et al., 2006). Por otra parte, el método pirometalúrgico es un proceso que se basa en la utilización de un horno como depósito de los diferentes elementos que componen a la batería para la obtención del plomo secundario. La ventaja del método es la capacidad de separación e identificación de impurezas en la superficie logrando de esta manera la obtención del plomo (Bañeres S. & Cortina P., 2003; W. Zhang et al., 2016).

La desventaja del proceso pirometalúrgico, en comparación con el proceso hidrometalúrgico es la mayor generación de desechos peligrosos como aguas residuales, gases (SO₂) y residuos sólidos (Ellis & Mirza, 2010; Pan et al., 2019). Otra desventaja de este método es el consumo de energía, ya que las temperaturas de operación se encuentran en el rango de 800–1000 °C mientras que en hidrometalurgia el promedio de consumo es <100 °C (Andrews et al., 2000). La Tabla 1 muestra una comparación entre ambos métodos.

Tabla 1

Comparación entre métodos de reciclamiento

Factor	Método	
	Pirometalurgia	Hidrometalurgia
Aguas residuales (t)	2.5	27.61
Escape de gas (t)	0.01	4.78
Residuos sólidos (t)	22.673	8
Impacto ambiental	Contaminación por partículas finas, contaminación por SO ₂	Aguas residuales
Temperatura (°C)	600-1000	<100
Viabilidad económica	Alto costo de inversión, alto consumo de energía	Costo medio en reactivos; bajo consumo de energía
Recuperación de Pb	94-97	85-90

(%)		
Pureza de Pb (%)	99.97	99.4-99.7

Nota: Los factores enlistados son los de mayor importancia para los métodos pirometalúrgico e hidrometalúrgico

Los símbolos “t”, “°C” y “%” significan toneladas, grados Celsius y porcentaje, respectivamente.

La reutilización del plomo de las baterías plomo-ácido tiene diferentes vertientes de aplicación, la principal es la recuperación del plomo como elemento químico para su reintroducción como componente en otras baterías o aleaciones. La importancia del reciclaje del plomo en baterías es evitar actividades de extracción de plomo virgen, pues como se citó en la literatura, la cantidad de plomo que se puede recuperar de una batería plomo-ácido es cercano a 98%, cifra que hace atractiva esta actividad en cuanto a viabilidad financiera. Además, esta acción incentiva el desarrollo tecnológico para mejorar los subprocesos que se derivan de los principales métodos de reciclaje de las baterías. En evidencia, los métodos de recuperación han mejorado su eficiencia (bajo condiciones de laboratorio) al lograr minimizar los riesgos ambientales por emisión de gases tóxicos a través de los procesos hidrometalúrgicos (Andrews et al., 2000; Energía, 2007).

2.4. Extracción de plomo de baterías automotrices

La demanda mundial de baterías de plomo-ácido ha aumentado debido al incremento en la producción y adquisición de vehículos. En los últimos años se ha cumplido la proyección del incremento del parque vehicular, esto ha generado un aumento directo de desechos de baterías de plomo y el agotamiento gradual de las reservas de este elemento (Gies, 2015). Dado que el plomo se usa principalmente en la producción de baterías de plomo-ácido, se ha considerado importante adoptar medidas para su recuperación después del final de su ciclo de

vida de la manera más eficiente posible por razones económicas y ambientales (Tsoulfas et al., 2002).

La extracción de plomo se puede realizar de forma primaria o secundaria. El plomo de fuente primaria se obtiene directamente del mineral de plomo extraído mientras que el plomo de fuente secundaria se obtiene a partir de productos de plomo desechados y que han sido reciclados. El plomo reutilizado se destina a productos aptos para su empleabilidad como la fabricación de nuevas baterías (Sang et al., 2015). Se estima que el 15–20% de las baterías, que no se recuperan, contribuyen aproximadamente al 65% del plomo total que se encuentra en los desechos sólidos. Por lo tanto, el plomo producido a partir de baterías recicladas es un sustituto barato del plomo primario que evita la generación de desechos, la disminución del impacto generado en las actividades de extracción y el ahorro en el costo de actividades de logística, comercialización y distribución para las empresas industriales que hacen uso de este elemento como materia prima (Sullivan & Gaines, 2012).

En un estudio realizado por Rada et al (2016), sobre la composición de baterías de automóvil, se realizó un análisis de difracción de rayos X (XRD) y mediciones de espectroscopía infrarroja (IR) para obtener información sobre partículas formadas en una serie de muestras de dióxido de plomo-plomo mezcladas con varias concentraciones de CuO. El estudio de los patrones de difracción de rayos X identificó la fase metálica del plomo y la presencia de partículas oxídicas de iones de plomo y cobre mientras que los datos resultantes de análisis infrarrojo sugirieron que la adición de un alto contenido de óxido de cobre (II) en la matriz huésped conduce a la conversión gradual de PbO_4 a PbO_3 en unidades estructurales. Esta investigación demostró que el plomo de las baterías de automóviles se define por una tendencia a la separación de fases de Pb debido a la formación de partículas de iones de plomo y cobre en la matriz. Este resultado puede ser de utilidad para identificar parámetros de comportamiento en la posible reutilización del plomo de baterías en otras aplicaciones.

Los principales parámetros del proceso de recuperación de plomo en baterías se han analizado en pasta de plomo. Este método consiste en realizar un análisis químico y de difracción de rayos X que han confirmado que la pasta oxidada resultante del desarme de baterías de plomo-ácido desechadas tiene un contenido de 70-73% de Pb, principalmente como anglesita (alrededor del 38% de PbSO_4) y lanarkita (aproximadamente 36% Pb_2SO_5). La experimentación en este método se ha realizado mediante lixiviación con hidróxido de sodio (NaOH) de la pasta industrial de las baterías de automóviles utilizadas a temperaturas de 40°C, 60°C y 80 °C, con varias relaciones sólido/líquido (S: L=1:10; 1:30 y 1:50) y diferentes molaridades para las soluciones de NaOH (2M, 4M, 6M y 8M). El tiempo de reacción fue de 1h para la lixiviación de las sustancias puras y de 2h para la lixiviación de las pastas industriales. Como resultado se obtuvo una eficiencia de extracción del 92% de Pb con una solución de lixiviación de NaOH 6M, a 60°C, durante 2h y relaciones S/L de 1:20-1:30 y se estima que la eficiencia puede aumentar hasta el 97% (Buzatu et al., 2014).

Los métodos para la recuperación de plomo son diversos y tienen variación considerable en el proceso. La variación del proceso puede tener su origen en el desconocimiento de la cantidad de plomo real presente en los diferentes tipos de batería que se encuentran en el mercado, por ello, es importante considerar estudiar las fuentes de ruido del proceso para incrementar el rendimiento de la obtención de plomo de fuentes secundarias. La cuantificación de plomo es una fase importante para minimizar el desperdicio de insumos y maximizar la productividad.

2.5. Cuantificación del plomo recuperado

La cuantificación del plomo contabiliza la cantidad de elemento que existe en las muestras estudiadas (Y. Yu et al., 2019). La cuantificación es importante para determinar la cantidad máxima de plomo que se puede recuperar de una fuente secundaria y con ello determinar la viabilidad de extracción de la muestra además permite calcular los recursos para el proceso de recuperación (J. Yu et al.,

2020). Otro punto relevante para la recuperación eficiente de plomo es la selección de la técnica de cuantificación que muchas veces depende del pretratamiento de las muestras y de la sensibilidad del instrumento en su detección.

Existen diversos métodos para cuantificar el plomo proveniente de BPAU. Los métodos generalmente usados son gravimetría, conductimetría, absorción atómica, potenciometría, voltamperometría, espectrofotometría, entre otros. Al existir varios métodos de cuantificación, es relevante identificar el estado de agregación de la muestra, la sensibilidad del instrumento, el tiempo de preparación y el tiempo de procesamiento de datos (Endah & Nofriyaldi, 2020; Garzón et al., 2020; Soares & Nascentes, 2013).

Un estudio dictaminó que la voltamperometría cíclica es de utilidad para cuantificar el plomo debido al mínimo sesgo que tienen las lecturas (Lin et al., 2006). En ese artículo se demuestra que el uso del potenciostato es exacto y tiene la sensibilidad adecuada para medir muestras pequeñas. Una de las ventajas del método es la adaptación que tiene según el elemento que se analice pues la técnica tiene diversos parámetros adaptables de en voltaje aplicado, tiempo de ciclo, el rango de medición, tiempo de reducción (oxidación), entre otros aspectos (Lannelongue et al., 2017). De acuerdo con lo mencionado, la técnica voltamperometría cíclica es adecuada para la cuantificación de plomo.

Por otro lado, la voltamperometría cíclica debe estar acompañada de una técnica que incremente la sensibilidad de detección del instrumento. Para la cuantificación del plomo es elemental aumentar el nivel de detección en el electrodo de trabajo y esto comúnmente se aplica la cronoamperometría como técnica para la electrodeposición (Valdiviezo et al., 2017). La electrodeposición modifica superficialmente al electrodo en un proceso electrolítico y forma una amalgama que aumenta la capacidad de detección del elemento de interés. La literatura menciona la electrodeposición con bismuto en electrodo de grafito para detección de plomo en técnicas electroquímicas (Sanchez et al., 2018; Settelein et al., 2017).

La cuantificación es importante para mejorar eficiencia de los procesos en la industria del reciclaje metalúrgico (Buzatu et al., 2014; Tian et al., 2014). Las tasas de recuperación de plomo realizadas en el laboratorio difieren a las que se realizan en la industria pues mientras los niveles de recuperación en la industria registran un poco más del 80%, dejan un margen considerable entre esta cantidad y lo que la literatura menciona al recuperar el plomo en ambientes controlados y de laboratorio (Brown, 2020). Otro punto relevante para la eficiencia del proceso de recuperación del plomo es la elección del proceso de tratamiento de la muestra, para ello destaca el método hidrometalúrgico como técnica para el tratamiento de la muestra en la cuantificación del elemento (Villa & Agudelo, 2018).

2.6. Diseño experimental para la recuperación del plomo

De acuerdo con la literatura, el diseño experimental con mayor aplicación para la cuantificación del plomo es el diseño factorial completo (DFC) (Tye, 2004). Sin embargo, este diseño no es factible en la investigación con números grandes de variables y con niveles mayores a 2 dado se necesitaría una cantidad mayor de recursos (Ferella et al., 2015; Vyas et al., 2019). Por otro lado, se encuentra el diseño factorial fraccionado (DFF) con menor índice de aplicación.

El diseño factorial fraccionado ofrece mayor ventaja sobre el DFC. El DFF tiene como objetivo reducir el número de corridas experimentales para optimizar los recursos destinados a la experimentación, sin embargo, no es una práctica común dentro de esta área de estudio pues se estima la aplicación de este diseño es 16.28%. Este diseño reduce el número de corridas experimentales al eliminar contrastes (Mehrabani et al., 2010; Nnanwube et al., 2018).

Con respecto al análisis estadístico, el análisis de varianza, el índice de correlación y la desviación estándar relativa (RSD) son los más usados en investigaciones sobre cuantificación de plomo. El ANOVA se utiliza para comprobar el impacto que tienen los factores sobre la variable de respuesta y proporciona la estimación del error experimental durante el proceso de medición

de la variación de los factores que se involucran en la recuperación de plomo, la estimación de uso es de 76.74% de acuerdo con lo reportado en los trabajos analizados (Şahan & Öztürk, 2014).

Además, el índice de correlación debe ser cercano a 0.80. El coeficiente de correlación que reportan los trabajos es aceptable y demuestra que, en promedio, el modelo explica el 97% de los resultados obtenidos. El coeficiente de correlación más pequeño equivale a 0.84 e infiere que, en futuras investigaciones sobre recuperación del plomo, el coeficiente de correlación mínimo aceptable es 84% aunque lo recomendable es tener valores con mayor cercanía a 1 (Tibet & Çoruh, 2017).

Otro indicador de comportamiento del material analizado es la desviación estándar relativa (RSD por sus siglas en inglés relative standard deviation). El promedio RSD entre proyectos de la misma índole es 3.01% y se calcula a partir de las muestras de recuperación de plomo y la desviación estándar de cada corrida. La dispersión de los datos en la recuperación del plomo es un indicador de la variación que se puede presentar en el proceso y que todo investigador debe tener presente al momento de determinar la capacidad de la metodología propuesta (Şahan & Öztürk, 2014).

Por otro lado, las principales variables identificadas en el proceso de reciclamiento del plomo son pH, temperatura inicial, tiempo de reacción, temperatura de lixiviación y concentración inicial de Pb (Al-Qahtani, 2012; Nakamura et al., 2017). Existe un mayor número de variables contempladas en el proceso de recuperación de plomo, sin embargo, el número disminuye tras el análisis de cribado que identifica que variables son determinantes para el porcentaje de recuperación del plomo secundario o la estimación del plomo recuperable proveniente de diversas fuentes. La identificación de variables es fundamental para un diseño experimental de optimización del proceso (Arshad et al., 2020).

2.7. Fundamentación para la propuesta de modelo

Un modelo que represente la relación de la cantidad de plomo obtenido a partir de las muestras plomo de baterías usadas puede ser construido a partir de diseño de experimentos. Las variables involucradas, para este caso, son las marcas comerciales de baterías de plomo, el tiempo de fabricación de las baterías, el tiempo en digestión ácida al que se somete la muestra y el tiempo de modificación superficial del electrodo de trabajo. La propuesta del modelo se acompaña de pruebas de normalidad y de dispersión de datos, diseño experimental optimizado, cálculo de coeficientes de correlación y el cumplimiento de los supuestos. Estas herramientas ayudarán a la formulación de la propuesta de un modelo matemático con la capacidad de inferir sobre la cantidad de plomo recuperable en las baterías.

2.7.1. Diseño de experimentos

El diseño de experimentos se basa en la experimentación y es conocido como un modelo estadístico que identifica la influencia de determinados factores en la variable de interés además, el diseño de experimentos, cuantifica la variación generada entre esas relaciones (Camargo et al., 2018). Con esta herramienta se estudia cómo variar las condiciones habituales de realización de un proceso para aumentar la probabilidad de detectar cambios significativos en la respuesta, de esta forma se obtiene un mayor conocimiento del comportamiento del proceso de interés a través de la cuantificación de estas modificaciones (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

2.7.2. Diseño factorial

El diseño factorial en estadística es un tipo de experimento diseñado que permite estudiar los efectos que tienen los factores seleccionados en los datos de respuesta. Al realizar un experimento y variar los niveles de todos los factores al mismo tiempo permite estudiar las interacciones entre los factores y cuantificar el

efecto entre ellos (Buch, 2019). La aplicación de diseños factoriales otorga mayor validez científica a los resultados experimentales.

El diseño factorial es útil para analizar el comportamiento de procesos. El diseño es útil en la industria o en cualquier otro sector donde se necesite identificar causas especiales de variación ya que esta herramienta ayuda a identificar las variables que influyen significativamente en los sistemas (Veesam & Rani, 2013). La aplicación del diseño factorial tiene como ventaja el ahorro en los costos y en la eficiencia de tiempo de la experimentación ya que se sigue una secuencia. También, los diseños factoriales completos se aplican estudiar simultáneamente el efecto de varios factores sobre la respuesta y sus interacciones (Patel & Sen, 2017).

2.7.3. Diseño factorial completo

El diseño factorial completo sugiere realizar todas las corridas experimentales generadas a partir del número de factores y sus niveles. En estadística, un experimento factorial completo es un experimento cuyo diseño consta de dos o más factores, cada uno de los cuales con distintos valores o niveles, cuyas unidades experimentales cubren todas las posibles combinaciones de esos niveles en todo los factores (Goleman et al., 2019).

El diseño factorial completo es un diseño en el que se miden las respuestas para todas las combinaciones de niveles de factores. Se dice que hay dos tipos de diseños factoriales completos: el diseño factorial completo de dos niveles y el diseño factorial completo general que contienen factores con más de dos niveles (Rojas et al., 2017). El número de corridas necesarias para un diseño factorial completo de 2 niveles es 2^k , donde k es el número de factores. A medida que aumenta el número de factores incluidos en un diseño factorial de 2 niveles, el número de corridas necesarias para realizar un diseño factorial completo aumenta rápidamente (Meel & Chauhan, 2016). Este tipo de diseño factorial permite evaluar el efecto de los factores principales y sus interacciones (Praskova, 2018).

2.7.4. Diseño factorial fraccionado

Los diseños factoriales fraccionados permiten estudiar un elevado número de factores en un número de experimentos menor al que se requeriría en un diseño factorial completo. El diseño factorial fraccional (tipo n^{k-1}) se utiliza para investigar las combinaciones de los factores experimentales (k) y sus respectivos niveles (n). El valor de n^{k-1} en el diseño factorial fraccionario corresponde al número de condiciones experimentales probadas (Ramí et al., 2016).

En este tipo de diseño factorial, las corridas que se utilizan son una porción del total. Los diseños factoriales fraccionados son una buena opción cuando los recursos son limitados y las pruebas son destructivas. Usan menos corridas que los diseños factoriales completos (Lee et al., 2016).

2.7.5. Diseño optimizado del experimento

El diseño optimizado de experimentos tiene como objetivo reducir el número de corridas experimentales sin sesgar la eficiencia en las conclusiones. El diseño óptimo es aquel que logra reunir en el plan experimental a las corridas que mejor representen al fenómeno original. Este tipo de diseño de experimentos optimiza los recursos tiempo, costo, insumos que el diseño original pudiera solicitar (Bulutoglu & Ryan, 2009).

El algoritmo de Fedorov es una manera de practicar el diseño experimental optimizado. Esta función trabaja con el algoritmo de Fedorov que se encarga de generar un número de corridas itinerantes hasta obtener un conjunto representativo del diseño original. Este subconjunto de corridas esta evaluado con los índices de D , G_e , A y Dea (Ogungbenro et al., 2005). Estos índices representan la media de la covarianza de los corridas, el error medio de las corridas optimizadas en relación con el error medio de las corridas completas y también representa el nivel de optimización con respecto al conjunto original (Martín & Garcia, 2015).

2.7.6. Prueba de normalidad Shapiro Wilk

La prueba de Shapiro Wilk tiene como objetivo comprobar que la muestra posee una distribución normal en sus datos. Esta prueba de normalidad hace la evaluación a través de la formulación de una hipótesis nula y alterna. La hipótesis nula plantea que los datos se distribuirán de forma normal y la hipótesis alterna declara que la distribución de los datos no es normal. El nivel de significancia sugerido para el cálculo es 0.05 (Omar et al., 2016).

De esta se tiene que:

$$H_0: X \sim N(\mu, \sigma^2)$$

$$H_1: X \not\sim N(\mu, \sigma^2)$$

El rechazo de la hipótesis nula se origina cuando el valor de probabilidad p es mayor al nivel de significancia. Esta prueba de normalidad es aplicable para muestras menores a 50 datos (Herrera et al., 2018).

La prueba de Shapiro Wilk está dada por la Ec. (6) donde n simboliza el número de observaciones, y es el valor de las muestras y a_t es un valor de tabla.

$$W = \frac{(\sum_{t=2}^n a_t Y_t) Y_t^2}{(\sum_{t=2}^n (X_t - Y)^2)} \quad \text{Ec. (6)}$$

2.7.7. Curtosis

La curtosis estadística es el grado de concentración que presentan los datos en la región promedio de la distribución. Este coeficiente ayuda a la identificación de diferentes concentraciones de valores que pueden ser clasificadas en leptocúrtica cuya concentración es centrada, una concentración normal se denomina curtosis mesocúrtica y la concentración baja se le conoce como platicúrtica (Cain & Zhang, 2016).

Para calcular el coeficiente de curtosis se utiliza la Ec. (7)

$$C = \frac{(\sum_{i=1}^N (X_i - X)^4 * ni)}{NSx^2} - 3 \quad \text{Ec. (7)}$$

Siendo X_i cada uno de los datos de la muestra, \bar{x} la media de n_i y s la desviación estándar.

La curtosis también es una medida del grado de cuántos valores atípicos contiene la muestra. Para una distribución normal, el valor del estadístico de curtosis debe ser 0. Una curtosis positiva indica que los datos muestran más valores atípicos extremos que en una distribución normal. Una curtosis negativa indicará que los datos muestran menos valores atípicos extremos que en una distribución normal (Toshiba Corporation, 2019). Este dato ayuda a tomar mejores decisiones sobre el tratamiento de los datos antes de modelarlos.

2.7.8. Análisis de varianza (ANOVA)

El análisis de la varianza (ANOVA) es una prueba paramétrica que infiere sobre el nivel de dependencia entre la variable dependiente y las variables independientes a través de la comprobación de una hipótesis. El análisis de varianza se basa en los comportamientos de un experimento y procedimientos estadísticos para el análisis de respuestas cuantitativas que generalmente son descritos por un valor de probabilidad. La función de esta prueba sirve para determinar si diferentes tratamientos muestran o no diferencia significativa a través del análisis de la variabilidad total y parcial que se genera en los grupos o entre grupos (Romero-Borja et al., 2015).

2.7.9. Coeficiente de correlación R y R²

El coeficiente de correlación de Pearson o r es una prueba estadística que permite analizar la relación entre dos variables medidas en un nivel por intervalos o de razón, donde r mide el grado de asociación lineal entre variables x y y . Cuando el coeficiente r de Pearson se eleva al cuadrado, el resultado indica el porcentaje de la variación de una variable con respecto a otra. Es decir, el coeficiente de determinación r^2 es la proporción de la variación en Y explicada por X cuyo valor puede ser entre 0 y 1 (Abad & Rodríguez, 2017).

Este coeficiente, además de reportar la relación entre las variables, es un indicador del nivel de predicción que tiene el modelo. Es decir, si un modelo tiene un coeficiente r de Pearson cercano a 1, este será un indicador del que modelo predice con exactitud los valores que se obtendrían en condiciones reales. Los modelos matemáticos obtenidos a través de regresión lineal múltiple también deben cumplir criterios de comportamiento.

La eficiencia de un modelo debe ser validado. La validación de los modelo matemáticos construidos a partir de una regresión lineal múltiple debe cumplir los supuestos de linealidad, normalidad de los residuos, homocedasticidad, multicolinealidad, análisis de valores influyentes (Pinho et al., 2015; Vu et al., 2015). En general, los supuestos evalúan la diferencia entre los valores predichos y los valores reales para determinar el sesgo de precisión que genera el modelo bajo la ecuación de salida (Olsen et al., 2020).

III. Hipótesis

La cantidad de plomo recuperable de baterías de plomo-ácido usadas puede inferirse con un modelo matemático construido a partir de datos obtenidos por medio de un método electroquímico y un diseño de experimentos donde las variables son marca comercial, año de fabricación, tiempo de digestión ácida y tiempo de modificación superficial del electrodo de trabajo.

IV. Objetivos

4.1. Objetivo general

Establecer un modelo matemático para determinar la cantidad de plomo reutilizable que se encuentra en baterías automotrices usadas, en función del tiempo de fabricación, marca comercial, tiempo de digestión y tiempo de modificación superficial del electrodo de trabajo.

4.2. Objetivos específicos

- Aplicar diseño óptimo de experimentos con el algoritmo de Fedorov para optimizar los recursos de experimentación sin sacrificar significancia estadística.
- Obtener la pasta de plomo presente de tres diferentes marcas de baterías automotrices en tres periodos de tiempo de fabricación, para su cuantificación a través de una técnica electroquímica.
- Establecer un modelo matemático para inferir la cantidad de plomo recuperable de baterías de plomo-ácido usadas, de tres años de fabricación diferentes con respecto a las marcas estudiadas el tiempo de digestión de la muestra y el tiempo de tiempo de modificación superficial del electrodo de trabajo.

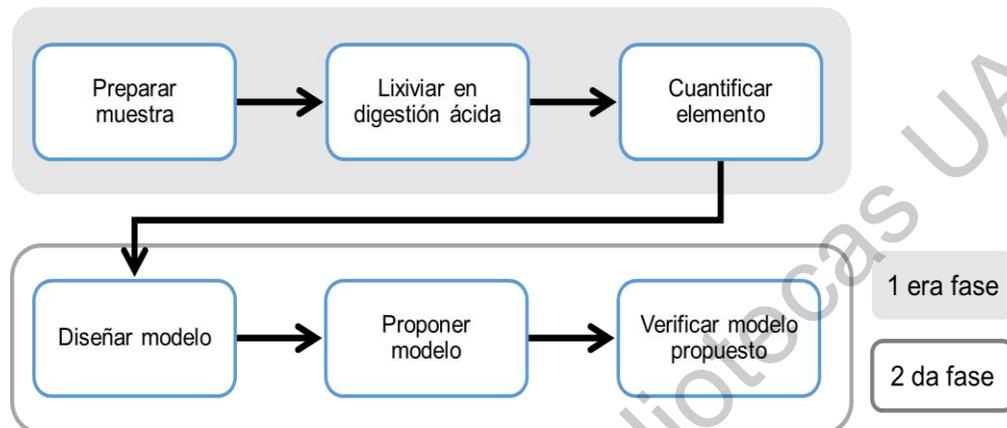
V. Metodología

La metodología de esta investigación contempló la definición de la muestra, los materiales, métodos y equipo, así como las actividades precautorias y de buen manejo de los materiales. También se ilustra el proceso de recolección de plomo, su tratamiento y las herramientas estadísticas que se utilizaran para los cálculos. La metodología se basó en el trabajo de Villa et al (2018).

La metodología inició con el diseño experimental optimizado. Luego, para caracterizar el reciclamiento de acumuladores comerciales se cuantificó la cantidad de plomo obtenido de las baterías usadas mediante voltamperometría cíclica. Para ello, se realizó una digestión de la muestra en un baño ácido y se correlacionó la cantidad de plomo extraído de las baterías en diferentes valores de tiempo y marcas comerciales para la construcción de un modelo matemático de regresión lineal múltiple. La metodología empleada en esta investigación se muestra de forma genérica en la Figura 4. La descripción de cada uno de los pasos se realiza a continuación.

Figura 4

Diagrama general de metodología



5.1. Diseño experimental avanzado

El plan experimental contempló cuatro variables con tres niveles. Las variables seleccionadas para realizar el diseño experimental son los años de fabricación (2014, 2016 y 2018), las marcas comerciales denominadas “A”, “B” y “C”. Es importante mencionar que por términos de confidencialidad y protección de derechos de uso se les asignaron letras a las tres diferentes marcas utilizadas. La tercera variable es el tiempo de disolución de la muestra en digestión ácida cuyos valores fueron 15, 30 y 45 minutos para que los agentes transformen el material en plomo Pb^{2+} . La última variable es el tiempo de modificación superficial del electrodo de trabajo cuyos valores son 5, 7 y 9 minutos. Los diversos niveles se exploraron para determinar si existe significancia estadística entre las marcas que se comercializan en el país y entre los diferentes rangos. El resumen de las variables y sus niveles se muestran en la Tabla 2.

La base para la optimización del diseño fue el diseño factorial completo. El diseño factorial completo generó 81 corridas experimentales, pero al incluir tres replicas se obtiene un total de 243 observaciones. Este número de corridas experimentales no es viable por cuestiones de costo, tiempo y riesgo para el

investigador. Debido a esto, se aplicó el diseño optimizado de experimentos con la aplicación del algoritmo de Fedorov tomando como base las variables y niveles descritos en la Tabla 2.

Tabla 2

Nombres de variables y sus niveles

Marca	Tiempo	Tiempo de digestión	Tiempo de modificación
A	2014	15	5
B	2016	30	7
C	2018	45	9

Nota: Las marcas representan a baterías comercializadas en la República Mexicana.

La optimización del diseño experimental se realizó mediante el algoritmo de Fedorov en el paquete estadístico R. La optimización se realizó con base en el diseño factorial completo y se procedió a buscar el diseño optimizado con el nivel más alto en *D-optimal*. El diseño optimizado contempló tres réplicas que aparecen como Blocks y los índices de optimización fueron $D= 0.3016505$, $A= 4.272727$, $Ge=1$ y $Dea=1$, estos índices reportaron que con el diseño optimizado se obtienen los mismos resultados que en el diseño factorial completo. Las configuraciones de las corridas experimentales se pueden observar en la Tabla 3.

Tabla 3

Corridas experimentales

Corridas	Variables				
	marca	t	tdig	tbi	Blocks
9	C	2018	15	5	0.1
17	B	2018	30	5	0.1

40	A	2016	30	7	0.1
47	B	2014	45	7	0.1
58	A	2016	15	9	0.1
75	C	2014	45	9	0.1
91	A	2014	30	5	0.2
104	B	2016	45	5	0.2
114	C	2016	15	7	0.2
133	A	2018	45	7	0.2
137	B	2014	15	9	0.2
153	C	2018	30	9	0.2
163	A	2014	15	5	0.3
196	C	2016	45	5	0.3
197	B	2018	15	7	0.3
201	C	2014	30	7	0.3
230	B	2016	30	9	0.3
241	A	2018	45	9	0.3

Nota. Las corridas fueron realizadas con el algoritmo Fedorov.

5.2. Metodología para recuperar el plomo de baterías plomo-ácido usadas

5.2.1. Muestra, materiales, métodos y equipo

Las muestras se componen de 9 baterías de 12 V de 3 marcas diferentes con años de fabricación 2014, 2016 y 2018, todas bajo el cumplimiento de 500 amperes que corresponden a Corriente de Arranque en Frío (CCA por sus siglas en inglés *Cold Cranking Amps*). Las características anteriores indicaron que las baterías estudiadas pertenecen al Grupo 2 sobre la clasificación mexicana de baterías automotrices.

Los materiales que se emplearon fueron carbonato de sodio (Na_2CO_3), malla separadora de partículas finas, papel filtro Whatman N°03, ácido nítrico marca Sigma Aldrich a 70% de concentración, ácido clorhídrico marca Karal a 38% de concentración, agua desionizada, estándar de plomo con concentración de 1000 $\mu\text{g/mL}$ y estándar de bismuto a 1000 $\mu\text{g/mL}$.

El equipo que se requirió fue campana de extracción, parrilla Erlenmeyer con agitación magnética, mortero, potencióstato marca Bio-Logic SAS modelo VSP-300, báscula con capacidad mayor a 10 k, báscula gramera, software de química EC-Lab v10.44, software estadístico R y material de laboratorio de uso común.

Los criterios de manejo, control y disposición final de los materiales y residuos peligrosos fueron los siguientes: Los materiales y residuos peligrosos manipulados antes, durante y después de la experimentación serán tratados conforme a lo dispuesto a la Norma Oficial Mexicana NOM-166-SEMARNAT-2014 sobre el Control de emisiones atmosféricas en la fundición secundaria de plomo y lo aplicable de acuerdo con las cantidades emitidas (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2015).

Consideraciones de experimentación

Las actividades de prevención, adquisición, manejo y disposición de los residuos de las baterías usadas en el proyecto también se realizaron conforme al Manual de manejo de acumuladores usados de plomo-ácido propuesto por Enerya y al Manual de Manejo ambientalmente adecuado de baterías de plomo-ácido usadas en América del Norte, elaborado por la Comisión para la Cooperación Ambiental (Comisión para la Cooperación Ambiental, 2016; Departamento de Medio Ambiente de ENERYA, 2017).

Lo aplicable se lista a continuación:

A. Pasos previos al reciclaje: acopio, transporte y almacenamiento de baterías de plomo-ácido usadas (BPAU) y, B. Embalaje adecuado de las baterías de plomo-ácido usadas en preparación para su transporte.

Durante la actividad de almacenamiento temporal, el plomo y sus sales serán almacenados en recipientes bien cerrados, en un lugar seco, ventilado, lejos de ácidos, bases y materiales oxidantes o reductores. Los desechos serán llevados a la dirección mencionada en el apartado “Desechos” (véase pág. 85).

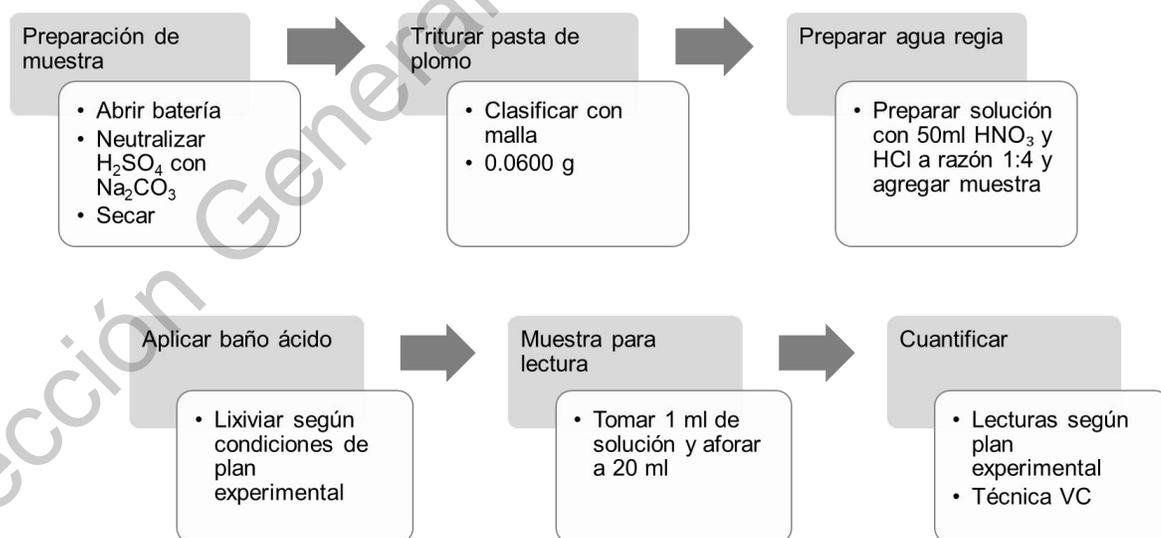
En todo el ejercicio se considerará lo establecido en el Reglamento Interno de Seguridad para los Laboratorios de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro.

5.2.2. Recolección de material de la batería del automóvil.

En todo momento durante de la manipulación de las baterías se utilizó el equipo de protección personal que incluye guantes largos para ácidos, gafas de seguridad, mascarilla P100 y botas. La descripción de la metodología a mayor detalle se puede observar en la Figura 5.

Figura 5

Descripción específica de la experimentación



Se compraron 9 baterías de 12V de automóvil de tres diferentes marcas identificadas bajo marca “A”, marca “B” y marca “C”. Las baterías se adquirieron

en un centro de reciclaje y seleccionadas según sus fechas de fabricación. Las fechas de fabricación fueron un criterio de selección equitativo para la selección de la batería. Las baterías seleccionadas para el experimento tenían sellos de garantía que aseguran no haber sido destapadas, manipuladas en el interior o reacondicionadas con anterioridad.

5.2.3. Obtención de materiales para la lixiviación

El electrolito de la batería se vertió y se recogió cuidadosamente en un recipiente especial para neutralizarlo con carbonato de sodio. Los electrodos, la pared interna y las bolsas de plomo de la batería del automóvil se neutralizaron con carbonato de sodio hasta que se obtenga una lectura con una tira reactiva de pH de 6. La reacción química de neutralización se muestra en la reacción 1 de la ecuación 8.



Las baterías se abrieron en su totalidad para un mejor manejo de la muestra. El cuerpo de la batería se separó en electrodos, bolsas de polipropileno con contenido de pasta de plomo y las celdas de plomo, todo esto con el fin de secar la batería en condiciones ambientales entre 24 a 48 horas. En este paso, las bolsas de polipropileno también se abrieron para eliminar la humedad.

Después del desmontaje y secado, la muestra se obtuvo a través de refinamiento y mezcla de todos los elementos con plomo. La pasta de plomo oxidado se trituro hasta obtener partículas pequeñas de plomo. Ese polvo se filtró dos veces por las mallas de partícula fina con el objetivo de reducir el tamaño homogéneamente y mejorar la disolución de la muestra dentro del baño ácido.

5.2.4. Lixiviación de las muestras

La lixiviación de las muestras se realizó en agua regia. El agua regia se conformó por ácido nítrico y ácido clorhídrico a razón de 1:4 para formular una solución de 50 mL a la que se agregó 0.060 g de muestra de plomo. La solución

se llevó a la plancha térmica y se calentó a 365°C con agitación magnética durante el tiempo indicado según el plan experimental. El proceso se puede observar en la Figura 7 y Figura 8. Las reacciones químicas al colocar la muestra en agua regia son las que se muestran en la Figura 6.

Figura 6

Reacciones de muestra en agua regia

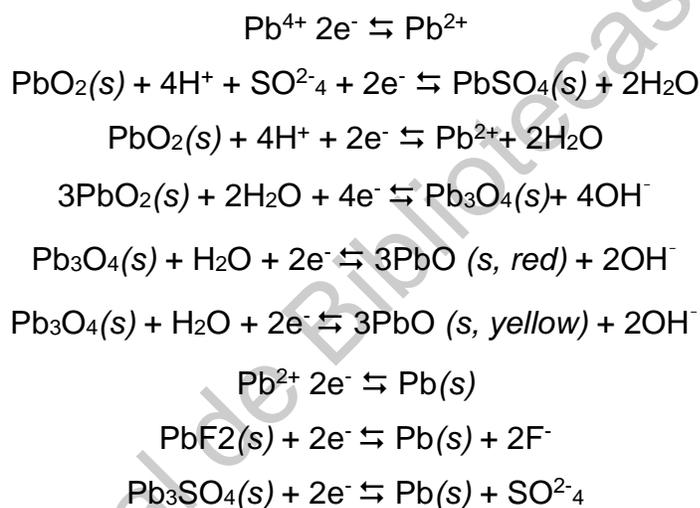


Figura 7

Muestra en digestión ácida



Posteriormente, la muestra se dejó enfriar con asistencia de la barra agitadora. El siguiente paso fue la filtración con ayuda de papel y se aforó en un

matraz a 50 mL adicionando agua desionizada. Esto se realizó con las 18 muestras.

Figura 8

Muestras aforadas de sección A



5.2.5. Cuantificación del plomo por voltamperometría cíclica

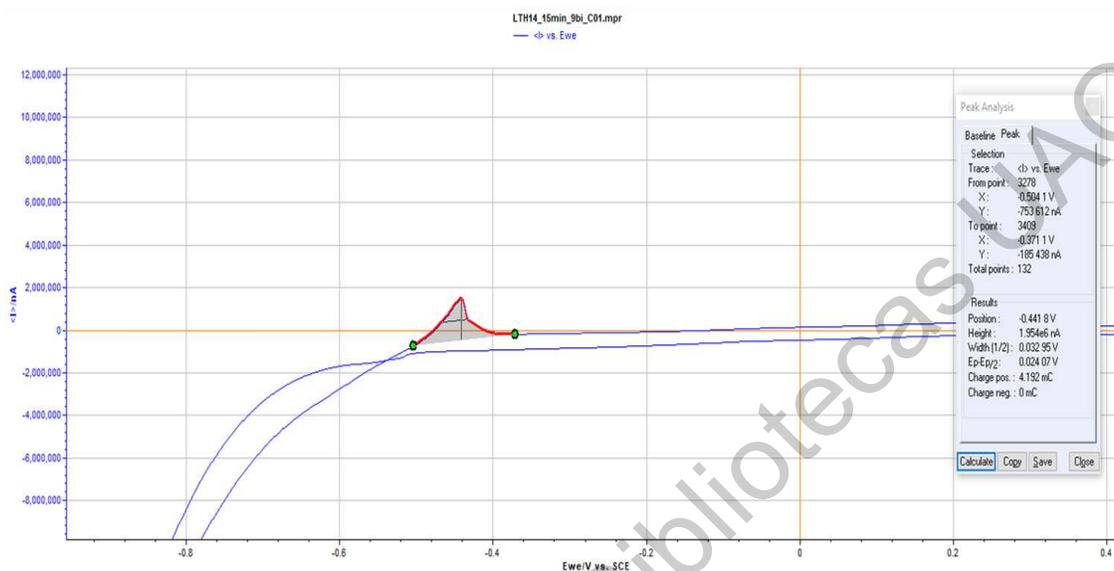
La técnica para cuantificar la cantidad de plomo presente en las muestras tratadas fue voltamperometría cíclica. Se utilizarán un conjunto de electrodos para medir la para la medir la cantidad del elemento en las muestras. Con esto, se realizó el cálculo del porcentaje de recuperación de plomo de la extracción hecha a partir del tratamiento de materiales obtenidos de baterías de automóvil. Los datos estimaron que marca de batería y bajo cuales condiciones específicas se puede obtener mayor recobro de plomo en relación con el tiempo.

Las lecturas se hicieron en el software EC-Lab apoyado de un potencióstato y un electrodo de referencia, uno de trabajo y un contraelectrodo. El electrodo de trabajo se preparó y recubrió en cada corrida experimental con una solución de bismuto durante 5, 7 o 9 minutos según el plan experimental. El contenido de las muestras tratadas en los baños ácidos se disolvió. Posterior a eso, se tomó 1 mL de muestra y se aforó a 20 mL dentro de una celda de lectura. Este proceso fue genérico en todas las corridas del experimento.

El tiempo de recubrimiento con bismuto del electrodo de trabajo en el potencióstato fue variable. La celda de lectura preparada con 20 mL de muestra diluida se leyó con los ajustes de tiempo marcados en el plan experimental siendo 5, 7 y 9 minutos las opciones de ajuste de recubrimiento con bismuto en el potencióstato bajo la técnica voltamperometría cíclica. El recubrimiento del electrodo se realizó con la técnica de cronoamperometría. Las lecturas proporcionadas en este paso dieron como resultado voltamperogramas indicadores de presencia de plomo la presencia de picos de oxidación y reducción en el voltamperograma evidencia la detección de plomo. Los voltamperogramas se ilustraron de manera similar en todas las muestras tal como aparece en la Figura 9. La configuración del potencióstato para aplicar voltamperometría cíclica fue E range=2.5, -2.5 V, resolution= 100 μ V, bandwidth=8, dE/dt=20 mV/s a vertex potencial $E_1=1$ V a $E_2=-1$ V.

Figura 9

Señal de plomo en batería A 2016



Nota: La figura muestra un pico y su altura al seleccionar los parámetros de medición del área bajo la curva.

Los voltamperogramas graficaron los niveles de plomo en las muestras. La relación de voltaje y cantidad de nano-amperes mostraron un pico en todas las lecturas dentro el rango -0.6 a -0.4 Ewe/V. Los criterios para la medición de la altura de los picos de plomo en la curva fueron -0.5041 V y -0.371 V para el punto de origen y punto final, respectivamente. El análisis de la corriente del pico es proporcional a la cantidad de plomo en la muestra, mismo que originó el dato necesario para calcular la cantidad de plomo en la muestra.

Se construyó una curva de calibración para calcular la concentración de plomo en las muestras con ayuda de un estándar de plomo con concentración de 1000 μ V. La curva de calibración incluyó cinco puntos de medición estandarizada preparada con plomo en solución a una concentración máxima de 50 mg/L. Los datos para la preparación de la curva se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Puntos de la curva de calibración

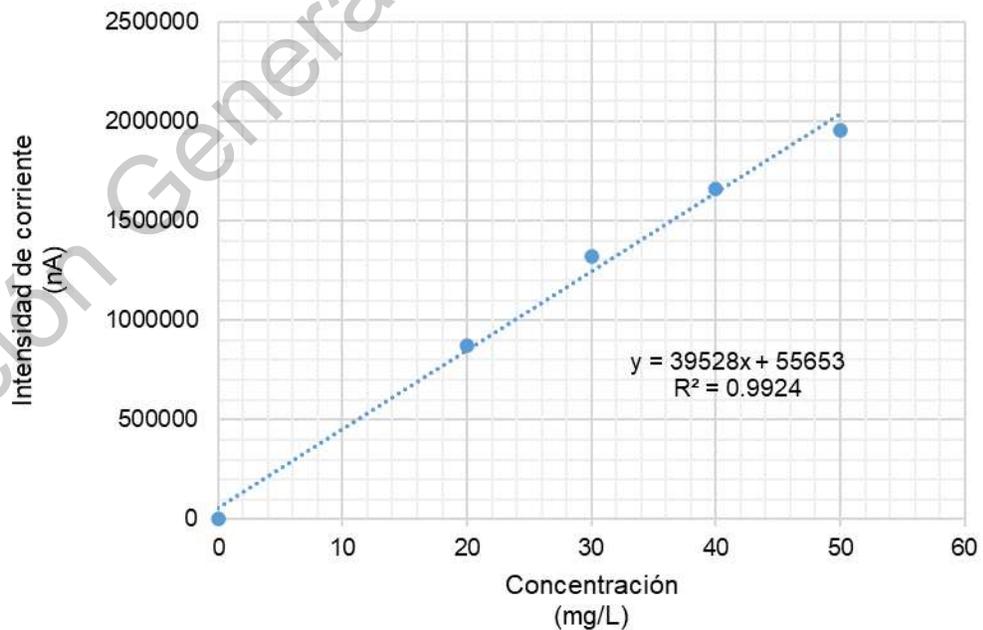
Concentración (mg/L)	Amperes (nA)
0	0
20	876,242
30	1,324,000
40	1,660,000
50	1,952,000

Nota: La tabla muestra los datos seleccionados para la construcción de la curva de calibración.

La curva de calibración construida con cinco puntos arrojó un coeficiente de correlación de $r^2=0.9924$ entre la concentración y la corriente. El comportamiento de la gráfica se puede observar en la Figura 10.

Figura 10

Curva de calibración para el estudio



Nota: Se muestra la ecuación de la recta y el índice de correlación de las medidas entre concentración y altura de picos de plomo.

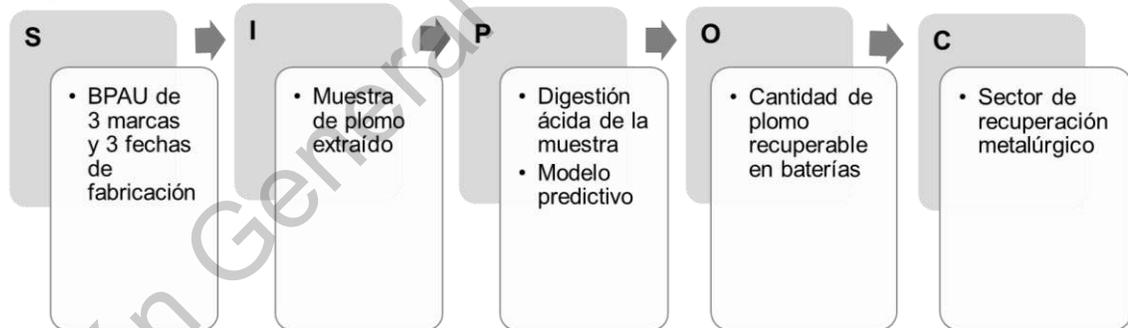
5.3. Construcción de modelo

5.3.1. Diseño de modelo

Posterior a la obtención del porcentaje de plomo se construye la propuesta del modelo. Para establecer el modelo que determinará la cantidad de plomo reutilizable se evaluarán las variables de tiempo de las baterías muestra (2014, 2016 y 2018), la marca comercial “A”, “B” y “C”, el tiempo de digestión de la muestra y el tiempo de modificación superficial del electrodo de trabajo. El modelo cumple con la función de estimar la cantidad de plomo existente en las muestras de las baterías. La Figura 11 representa de manera genérica las entradas, las salidas, los procesos del trabajo y al mercado objetivo.

Figura 11

Diagrama SIPOC de la metodología



Se estratificaron las muestras de acuerdo con el tiempo de fabricación (2014, 2016 y 2018). Se determinó el comportamiento de los datos esperando que presenten normalidad con la prueba de Shapiro Wilk también se analizó el nivel de curtosis de los datos para medir la forma de distribución.

La prueba de Shapiro Wilk indica un comportamiento normal para la elaboración del Análisis de Varianza. El nivel de significancia que se elegirá para

la prueba de Shapiro Wilk será de 0.05% con una hipótesis nula que sostiene que la distribución del conjunto de los datos es normal:

H_0 : La distribución es normal; H_1 : La distribución no es normal.

Si al realizar los cálculos el valor p es superior al nivel de significancia no se rechazará la hipótesis nula e indicará que los datos presentan normalidad. En el caso de que la prueba de normalidad tipifique otro tipo de distribución (exponencial, Poisson, etc.), se deberá considerar en los pasos siguientes de la metodología.

Se realizó el Análisis de Varianza (ANOVA) de los factores propuestos para la verificación de significancia y para observar si existe una relación con los datos de salida. Si encontramos que el ANOVA muestra un factor significativo se procederá a un nuevo Diseño de Experimento (DoE) para verificar en qué nivel se debe trabajar con la significancia calculada.

El Diseño de Experimentos (DOE) que se aplicó fue el que se diseñó en el punto 5.1 de esta metodología. El diseño experimental optimizado se seleccionó debido al número pequeño de datos que se tienen y a las medidas de restricción seleccionadas derivado de la nocividad que puede presentarse en el manejo de las muestras, sin embargo, se procura que el número de datos y muestras conserve fiabilidad estadística con el fin de obtener resultados fiables.

5.3.2. Elaboración de propuesta de modelo matemático

Después del estudio de factores que aportan variación a la cantidad de plomo presente en las muestras, se generaron modelos que respondan a ese comportamiento. Los modelos planteados asignan la cantidad de plomo presente en las muestras a la variable de salida y las variables x son las variables seleccionadas. Posteriormente, se verificó con un nuevo análisis de varianza y a través de una regresión lineal se analizó el valor de los coeficientes de correlación R y R^2 para conocer la eficiencia del modelo basado en la representación de la variación total del fenómeno.

5.3.3. Verificación de modelo

Se demostró la exactitud del modelo a través de una corrida de predicción bajo las mismas condiciones experimentales. El investigador evaluó la eficiencia de predicción analizando la cantidad de residuos del modelo y el cumplimiento de los supuestos para los modelos lineales. El conjunto de supuestos fue evaluado gráficamente y con estadísticos de prueba, de esta manera, el supuesto de linealidad fue evaluado con el comportamiento de relación lineal entre valores reales y predichos, el supuesto de normalidad de residuos se evaluó con la prueba de Shapiro Wilk, el cumplimiento del supuesto de homocedasticidad se corroboró con la prueba de Breusch Pagan, la multicolinealidad se evaluó con el factor de inflación de la varianza y la prueba de Durbin-Watson, el supuesto de valores influyentes se analizó con el estadístico distancia de Cook.

VI. Resultados y discusión

6.1. Resultados

Las baterías se destaparon para examinar su interior, la tapa se desprendió con facilidad ejerciendo fuerza en dirección contraria a la unión con la base. En ningún momento se observó emisión de gases, pero sí se encontró ácido sulfúrico en todas las baterías como se aprecia en la Figura 12.

Figura 12

Electrolito encontrado en baterías



Durante la extracción de los electrodos y las celdas de plomo se encontraron las mismas condiciones en todas las baterías. En el interior de las unidades, las bolsas de polipropileno tienen el mismo diseño en las 6 cavidades del sistema BPA. Al abrir las bolsas se retiró la pasta de plomo y se llevó a un contenedor para su posterior medición tal como se observa en la Figura 13. Las celdas de plomo se encontraron mojadas y de aspecto grisáceo, estas condiciones obedecen a la presencia de electrolito dentro de la batería y el color es el característico del óxido de plomo. Estas condiciones en las baterías aseguraron que las muestras tomadas en cada una de las BPAU no causaran sesgo en los resultados.

Figura 13
Manipulación de pasta de plomo



Las celdas en este parte del proceso fueron maleables, pero cuando ha pasado el tiempo de secado, se volvieron rígidas, esto sucedió por la eliminación

del electrolito durante el secado de las placas a temperatura ambiente. La rigidez del óxido de plomo fue idónea para trituration y posterior obtención de muestras.

En un primer ensayo, la cantidad de plomo se estimó a través de un software de procesos químicos. El cálculo se realizó a partir de la ecuación de reacción global de descarga de una batería de plomo-ácido usada tal como se muestra en la reacción 2, misma que puede verse en la Tabla 8.

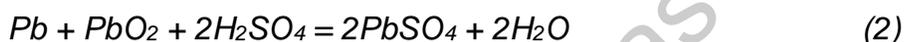


Tabla 5
Reporte de compuestos

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Pb	207.200	32.247	1.000	207.200	18.265 ml
PbO2	239.199	37.227	1.000	239.199	24.813 ml
H2SO4	98.073	30.527	2.000	196.147	106.544 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
PbSO4	303.258	94.393	2.000	606.515	96.425 ml
H2O	18.015	5.607	2.000	36.030	39.292 ml

Los cálculos de la ecuación de reacción y de peso molecular se realizaron conforme a la Tabla 9. Estos datos demostraron que el principal componente de la batería es el plomo mismo que aún se conserva a pesar del tiempo de fabricación que tiene cada batería.

Tabla 6
Conversiones de peso molecular

Conversiones	
Total PbSO ₄	35%
Elemento	Peso molecular
Pb	207.2
S	32.06
O	15.99

H	1
Compuestos	Peso molecular
PbO ₂	229.2
H ₂ SO ₄	98
PbSO ₄	303.26
H ₂ O	18

Los datos se comprobaron al realizar el ejercicio con las baterías estudiadas. Los datos señalaron que el peso medio de las baterías del Grupo 2 CCA 500 amp es 12.87 kg y con contenido de pasta de plomo 8.41 kg. La Tabla 10 muestra los datos de las baterías estudiadas e ilustra que las BPAU contienen 68.16% de pasta de plomo que la industria metalúrgica puede obtener a través de procesos hidrometalúrgicos.

Tabla 7

Plomo encontrado en BPAU

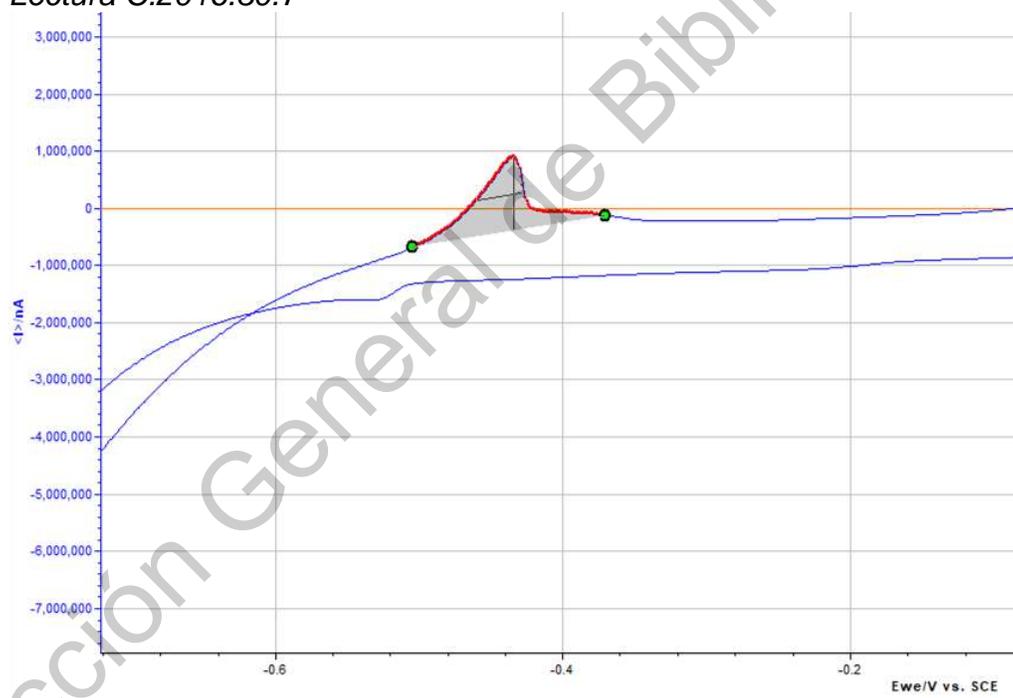
Marca	Año	Peso general	Pasta de Pb (kg)	Porcentaje de peso Pb
A	2014	12.10	8.99	74.28
	2016	13.16	8.40	63.81
	2018	12.25	7.00	73.37
C	2014	13.02	9.04	64.50
	2016	12.1	7.15	73.26
	2018	12.55	8.62	68.72
B	2014	13.23	8.69	65.70
	2016	13.50	8.86	65.66
	2018	13.99	8.99	64.22

Nota: Las unidades están expresadas en kilogramos y porcentaje.

En las corridas preliminares, los resultados reportaron que todas las muestras tienen alta presencia de plomo. Se realizaron 6 corridas para examinar el comportamiento y el ajuste, esto fue de importancia para determinar la cantidad de solución que se debe de tomar para las lecturas en el potenciostato y para comprobar que la altura de los picos de plomo refleje cantidades cuantificables dentro de la curva de calibración realizada con la muestra estandarizada de plomo. Las lecturas de las muestras preliminares demostraron presencia media de 60.33% de plomo recuperable. Los resultados de las muestras preliminares se observan de la Figuras 14 a la Figura 18.

Figura 14

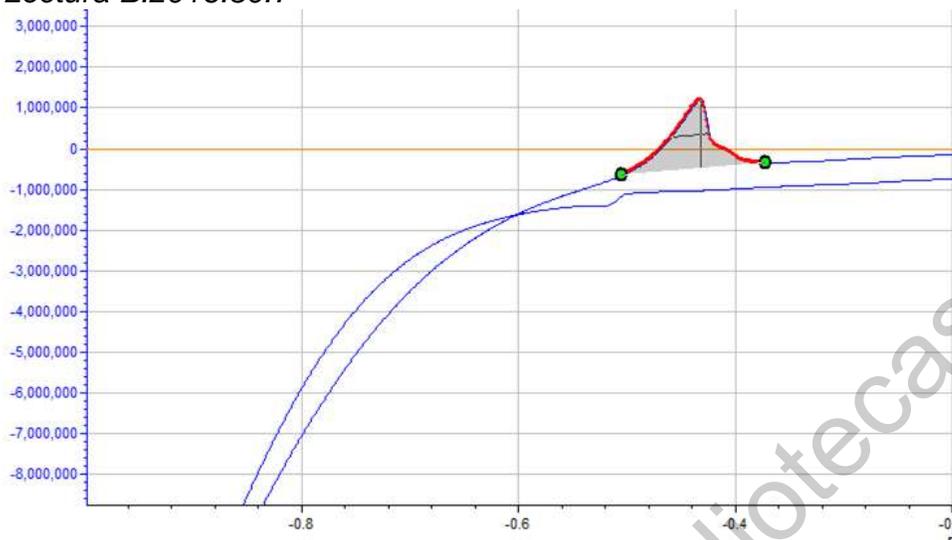
Lectura C.2016.30.7



Nota: El voltamperograma muestra un pico con altura 1.291×10^6 nA proveniente de una batería marca C año 2016 sometida a baño ácido por 30 minutos y modificación superficial del electrodo durante 7 minutos.

Figura 15

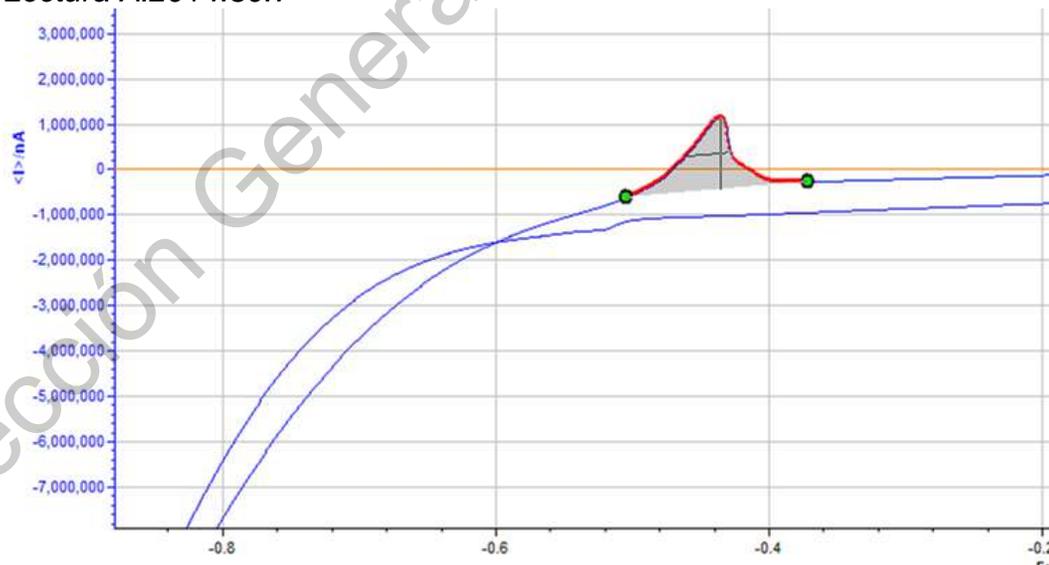
Lectura B.2016.30.7



Nota: El voltamperograma muestra un pico con altura $1.675e6$ nA proveniente de una batería marca B año 2016 sometida a baño ácido por 30 minutos y modificación superficial del electrodo por 7 minutos.

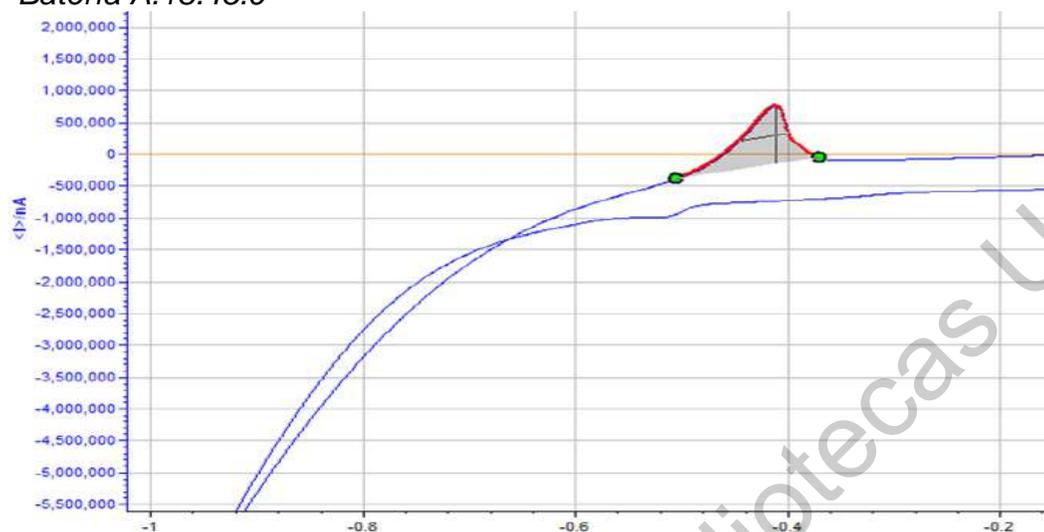
Figura 16

Lectura A.2014.30.7



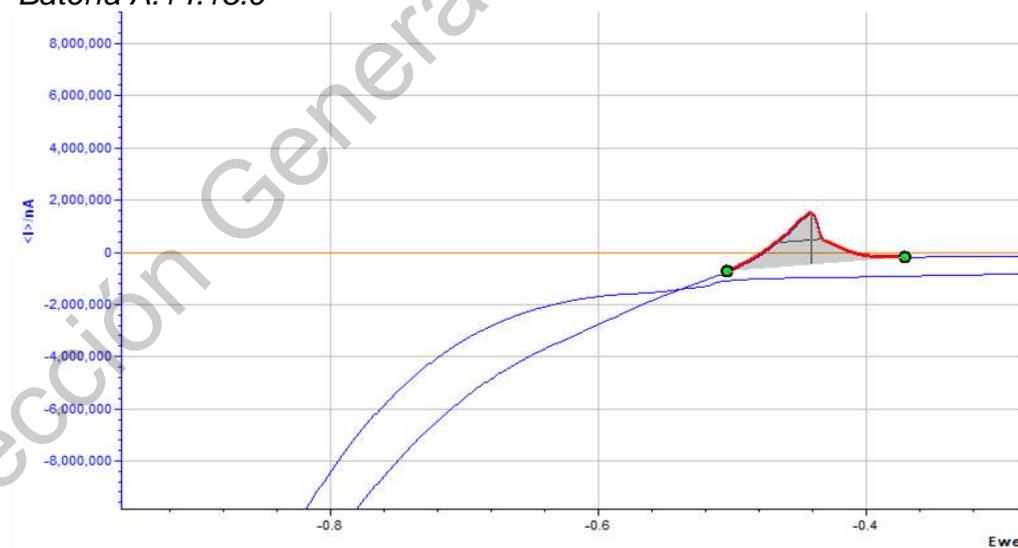
Nota: El voltamperograma muestra un pico con altura $1.599e6$ nA proveniente de una batería marca A año 2014 sometida a baño ácido por 30 minutos y modificación superficial del electrodo durante 7 minutos.

Figura 17
Batería A.18.45.9



Nota: El voltamperograma muestra un pico con altura 915,581 nA proveniente de una batería marca A año 2018 sometida a baño ácido por 45 minutos y modificación superficial del electrodo de 9 minutos.

Figura 18
Batería A.14.15.9



Nota: El voltamperograma muestra un pico con altura 1.954e6 nA proveniente de una batería marca A año 2014 sometida a baño ácido por 15 minutos y modificación superficial del electrodo durante 9 minutos.

Todas las mediciones se realizaron bajo los mismos rangos. Los picos representan la cantidad de plomo en relación con la concentración de partículas que el potenciostato detecta a través de los electrodos y la configuración con la técnica voltamperometría cíclica. Los resultados de las pruebas preliminares se reportan en la Tabla 5 que reporta el porcentaje de plomo recuperable.

Las muestras preliminares se realizaron bajo condiciones controladas. Las baterías seleccionadas fueron “B” 2016, “C” 2016, “A” 2014 y “A” 2018 con muestras de 0.0600 mg tratadas en digestión ácida por 15, 30 y 45 minutos. Posterior a eso, se leyeron con un electrodo de trabajo de grafito y con recubrimiento de bismuto. El electrodo se sometió al proceso cronamperométrico para el depósito de bismuto por 7 y 9 minutos.

Tabla 8
Reporte de plomo en muestras preliminares

Muestra	Altura (nA)	g de Pb	g de Pb en 100g de muestra
C16_30_7	1,291,000	0.0313	52.0874
B16_30_7	1,675,000	0.0410	68.2785
A14_30_7	1,599,000	0.0390	65.0740
A18_45_9	915,581	0.0218	36.2582
A14_15_9	1,952,000	0.0480	79.9580

Nota: Las muestras registradas en la tabla son pruebas preliminares para identificar el comportamiento. La altura se registró en nano-amperes identificado como nA, los gramos de plomo en muestra se expresan como g, la última columna representa a la cantidad en gramos de plomo que contiene una muestra sobre 100g.

El porcentaje de plomo recuperable es en promedio 60.33%. La marca con mayor cantidad de Pb identificado en la muestra fue la marca B, mientras que la marca de batería con mayor variación fue la marca A. La cantidad de plomo expresado en mg es considerable y muy alta puesto que la muestra en todas las

corridas es de 600 mg. Los resultados en las pruebas preliminares fueron útiles para identificar si la técnica de cuantificación y liberación del plomo es funcional bajo los parámetros de operación de las variables estudiadas.

Posterior a las pruebas preliminares, las corridas oficiales se realizaron. Los resultados se muestran en la Tabla 6 donde la última columna representa a la cantidad de plomo extraíble después del tratamiento químico de una muestra con 600 mg de pasta de plomo. Las muestras reportaron recuperación del elemento cercano al 42%, esto sugiere la cantidad de plomo presente en baterías usadas es menor al 50% que se traduce en ~4.2 kg de plomo de 8.42 kg de pasta de plomo de BPAU. El análisis estadístico de los datos se muestra en las siguientes secciones.

Tabla 9

Resultados experimentales

Corridas	N° muestra	Altura nA	g de Pb	g de Pb en 100g de muestra
9	C2018155	1,294,000	0.0313	52.2139
17	B2018305	1,100,000	0.0264	44.0341
40	A2016307	1,002,000	0.0239	39.9020
47	B2014457	807,222	0.0190	31.6893
58	A2016159	1,947,000	0.0478	79.7471
75	C2014459	848,975	0.0201	33.4498
91	A2014305	927,309	0.0221	36.7527
104	B2016455	860,817	0.0204	33.9491
114	C2016157	950,377	0.0226	37.7253
133	A2018457	802,146	0.0189	31.4753
137	B2014159	1,395,000	0.0339	56.4725
153	C2018309	683,457	0.0159	26.4709
163	A2014155	1,132,000	0.0272	45.3833
196	C2016455	1,066,000	0.0256	42.6005
197	B2018157	1,023,000	0.0245	40.7874
201	C2014307	1,047,000	0.0251	41.7994
230	B2016309	1,302,000	0.0315	52.5512
241	A2018459	740,081	0.0173	28.8584

Nota: Las corridas están identificadas con el número registrado en el diseño experimental planificado.

Las medidas de tendencia central de los resultados contemplaron media, desviación estándar y cuartiles. La variable de respuesta analizada fue “qPb” en el paquete estadístico R Studio. La Tabla 7 demuestra el comportamiento de esta variable.

Tabla 10

Tendencia central de resultados

	Mean	Desv. Std.	Oblicuidad	Curtosis	
qPb	41.99	12.5709	1.384515	1.941397	
Min.	1st Qu.	Median	Mean	3rd Qu.	Max.
26.47	33.57	40.34	41.99	45.05	79.75

Con los datos de la tabla 7 se observa que existe significativa desviación estándar entre los datos y también se registró curtosis positiva debido a que existen valores atípicos extremos. En la segunda parte de la tabla se muestran los cuartiles de la cantidad de plomo.

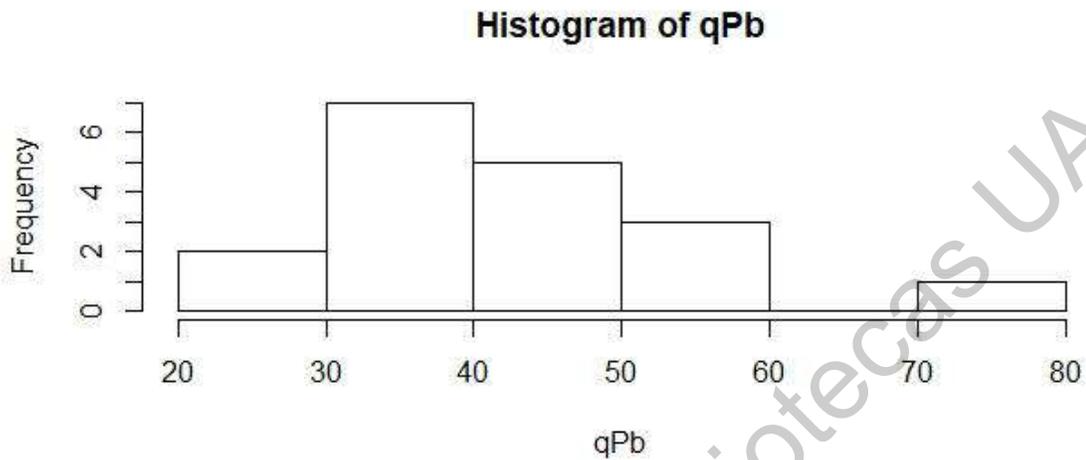
Por otro lado, se realizó la prueba de normalidad de datos para muestras menores a 50. La prueba de normalidad fue contrastada con el histograma de distribución de datos y puede observarse en la Figura 19. Ambas pruebas demostraron que no hay normalidad en los datos y sugiere revisión, aunque para términos de conocer el comportamiento de los datos, la información es útil para la discusión en esta etapa de la investigación.

Shapiro-Wilk normality test

data: results

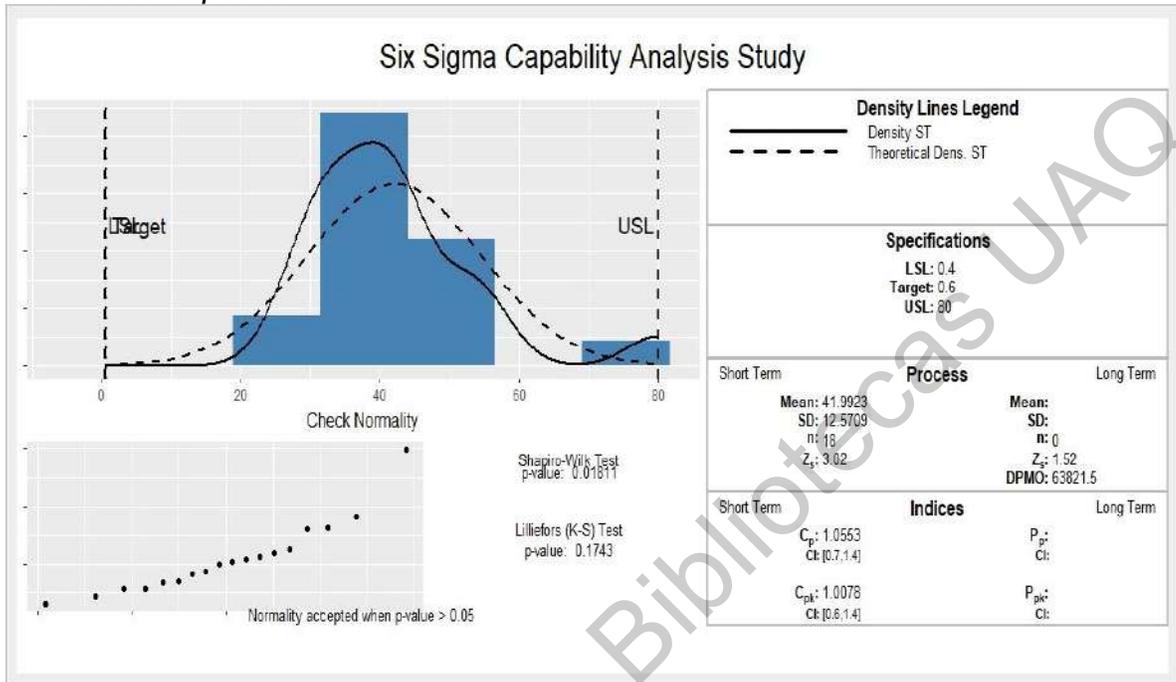
W = 0.87046, p-value = 0.01811

Figura 19
Histograma de resultados



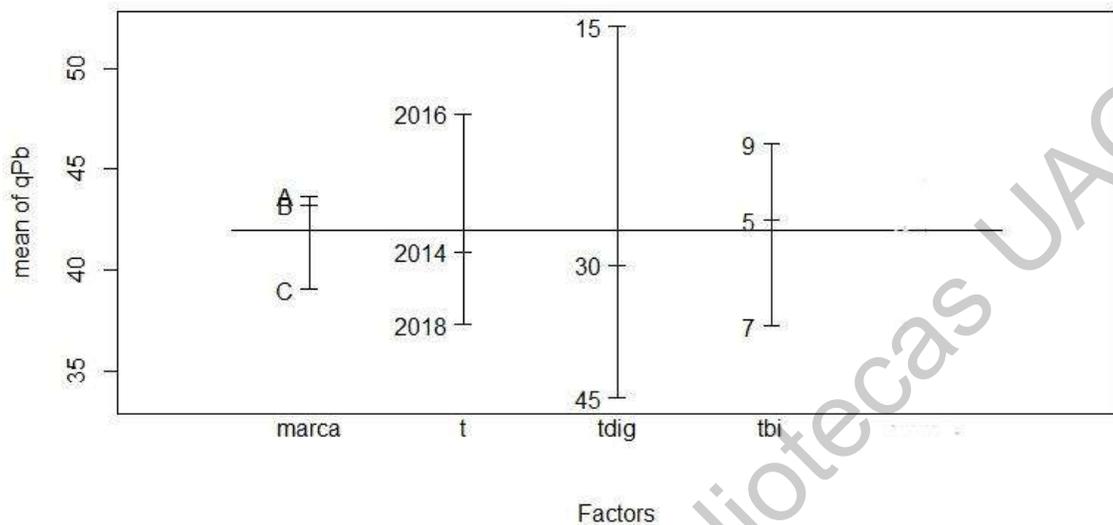
El análisis de capacidad del proceso se realizó para identificar el comportamiento natural del proceso de experimentación. En este estudio se midió su comportamiento a corto y largo plazo. Este análisis demostró que el proceso es inestable y se debe en gran medida a que no se ha identificado la fuente de variación del proceso y se sustenta en el índice Cp y Cpk menores a 1.33, puede observarse en la Figura 20. La identificación de la variación se hizo con el Análisis de Varianza.

Figura 20
Análisis de capacidad



Los efectos principales de las variables con respecto a la cantidad de plomo recuperable fue un método rápido para evaluar la variabilidad. La Figura 21 muestra gráficamente el comportamiento de los factores con respecto a la variable de salida. Esto demuestra que el factor de mayor importancia para la recuperación de plomo es el tiempo de digestión acida al que se somete la muestra mientras que el factor con menor impacto es la marca de la BPAU.

Figura 21
Efectos principales



Sin embargo, el análisis de varianza se calculó para comprobar lo que se muestra gráficamente. El ANOVA evaluó a los factores de forma singular, doble y triple para identificar significancia. Los sistemas ANOVA se enlistan a continuación.

La interacción de los factores se denominó
`anC <- lm(qPb~marca+t+tdig+tbi,runsf$design)`

La interacción doble como
`mod2`

`<- lm(qPb~marca+t+tdig+tbi+marca*t+marca*tdig+marca*tbi+t*tdig+t*tbi+tdig*tbi,runsf$design)`

La interacción triple como

`mod3 <- lm(qPb~marca+t+tdig+tbi+marca*t+marca*tdig+marca*tbi+t*tdig+t*tbi+tdig*tbi+marca*t*tdig+marca*t*tbi+t*tdig*tbi,runsf$design)`

El resultado de la interacción de los factores como modelo se reporta a continuación en la Figura 22 y Figura 23.

Figura 22

ANOVA anc

> anC

Call:

```
lm(formula = qPb ~ marca + t + tdig + tbi, data = runsf$design)
```

Coefficients:

```
(Intercept)      marcaB      marcaC          t.L          t.Q          tdi
g.L      tdig.Q
998 43.6865 -0.4392 -4.6432 -2.5582 -7.0466 -12.9
      tbi.L      tbi.Q
      2.6654      5.8329
```

> anova(anC)

Analysis of Variance Table

Response: qPb

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
marca	2	78.85	39.43	0.3612	0.7065
t	2	337.19	168.60	1.5445	0.2651
tdig	2	1041.24	520.62	4.7694	0.0387 *
tbi	2	246.76	123.38	1.1303	0.3648
Residuals	9	982.42	109.16		

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

El ejercicio señaló que el factor significativo es el tiempo de digestión ácida de la muestra de pasta de plomo en los diferentes tiempos marcados en el plan experimental siendo 15, 30 y 45 minutos. La interacción doble se comportó de la tal como se evidencia en la Figura 22.

Figura 23

ANOVA mod2

> anova(mod2)

Analysis of Variance Table

Response: qPb

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
marca	2	78.85	39.43		
t	2	337.19	168.60		
tdig	2	1041.24	520.62		
tbi	2	246.76	123.38		
marca:t	4	490.42	122.61		
marca:tdig	3	174.56	58.19		
marca:tbi	1	126.69	126.69		
t:tdig	1	190.76	190.76		
Residuals	0	0.00			

El análisis no reportó algún factor significativo. Mientras que para la interacción triple de los factores se demostró lo siguiente y que puede observarse en la Figura 24.

Figura 24

ANOVA mod3

> anova(mod3)

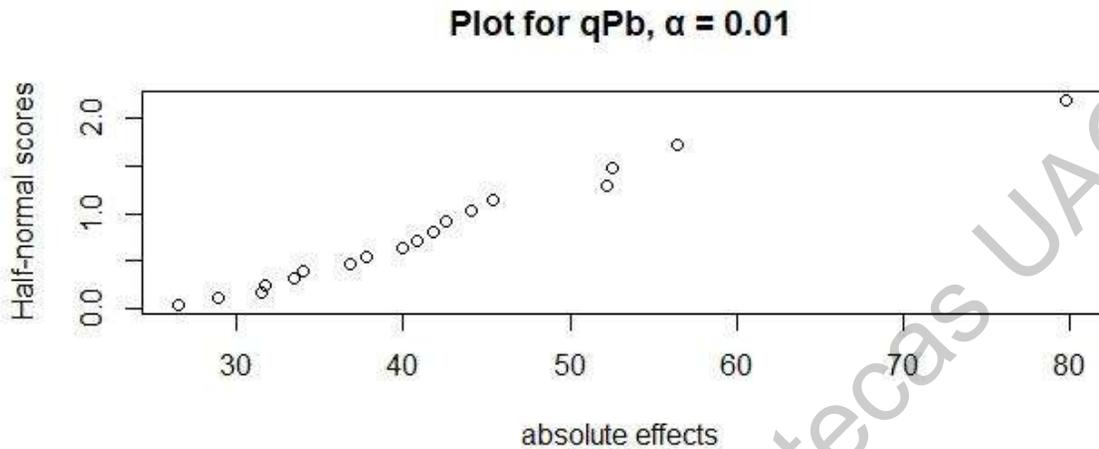
Analysis of Variance Table

Response: qPb

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
marca	2	55.53	27.77		
t	2	151.50	75.75		
tdig	2	683.18	341.59		
tbi	2	120.57	60.28		
marca:t	4	278.72	69.68		
marca:tdig	3	167.83	55.94		
marca:tbi	1	64.85	64.85		
t:tdig	1	31.88	31.88		
Residuals	0	0.00			

La interacción triple no identificó factores con interacción respecto a la variable de salida. Por otro lado, el comportamiento de la variable de resultados se analizó para identificar *outliers* en torno a la cantidad de plomo que se puede recuperar. En la Figura 26 se identificó un dato que se sale del comportamiento esperado, aunque se conservó el dato para su análisis, es importante mencionar que el estudio de ese comportamiento se vincula al factor de variables combinadas en las corridas experimentales. La corrida 58 se generó a partir de la marca A año 2016 sometida a 15 minutos de baño ácido y con recubrimiento de bismuto de 9 minutos para su posterior lectura en el potenciostato.

Figura 25
Distribución semianormal



Después de estudiar el comportamiento del proceso, se generó un modelo lineal para estudiar la conducta de las variables sobre los resultados. El modelo contempla a los factores principales a través de `lm.default` (formula = `qPb ~ marca + t + tdig + tbi`, data = `runsf$design`). El análisis del modelo reportó lo siguiente bajo la función `summary(an2)` procesada en R Studio.

Figura 26

Comportamiento modelo anC

```
> summary(anC)
```

```
Call:
```

```
lm(formula = qPb ~ marca + t + tdig + tbi, data = runsf$design)
```

```
Residuals:
```

```
      Min       1Q   Median       3Q      Max
-12.3715  -5.7203  -0.2526   5.6115  15.9786
```

```
Coefficients:
```

```
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  43.6865    4.2653   10.242 2.93e-06 ***
marcaB       -0.4392    6.0321   -0.073  0.9435
marcaC       -4.6432    6.0321   -0.770  0.4612
t.L          -2.5582    4.2653   -0.600  0.5635
t.Q          -7.0466    4.2653   -1.652  0.1329
tdig.L       -12.9998    4.2653   -3.048  0.0138 *
tdig.Q        2.1318    4.2653    0.500  0.6292
tbi.L        2.6654    4.2653    0.625  0.5476
tbi.Q        5.8329    4.2653    1.368  0.2046
```

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Residual standard error: 10.45 on 9 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6343, Adjusted R-squared:  0.3092
F-statistic: 1.951 on 8 and 9 DF, p-value: 0.1695
```

El reporte del modelo sugiere que realizar cambios en el conjunto de datos analizados. El modelo identificó como factor significativo al tiempo de digestión, esto comprueba lo resultante en la gráfica de efectos principales y en el ANOVA de los factores. Las relaciones que se analizaron en el modelo fueron lineales y cuadráticas.

Además, los valores de correlación y correlación ajustada indican nula capacidad de inferencia. Los índices r y r^2 fueron 0.6346 y 0.3092, respectivamente. Esto se traduce en que el modelo no tiene capacidad para estimar la cantidad de plomo recuperable en condiciones distintas a las variables de entrada.

El modelo anC es ineficiente. Dicho lo anterior, se propusieron otros modelos que contengan mínimamente el factor significativo "tiempo de digestión para intentar incrementar de explicación para la varianza y por consecuencia, aumentar la capacidad de predicción. El modelo con mayor eficiencia fue anc5 bajo el esquema $qPb = tdig + tdig*tbi + tdig*t + tdig*marca$.

Se realizó el análisis de varianza, el análisis del comportamiento del modelo y se calculó el coeficiente de correlación. El Análisis de varianza reportó que las variables con mayor significación son el tiempo de digestión, el tiempo y la relación entre tiempo de digestión y marca como se aprecia en la Figura 27. El comportamiento del modelo anc5 reportó un $r^2=0.9989$ y r^2 ajustada= 0.9807 lo que indica un excelente comportamiento de capacidad predictiva del modelo y que tiene la capacidad de explicar el 99.89% de la varianza que se genera entre las variables independientes y la variable dependiente, tal como se reporta en la Figura 28. Este modelo es capaz de inferir sobre la cantidad de plomo que existe en las muestras de PBAU bajo un índice de correlación de Pearson igual 0.9994.

Figura 27

ANOVA anc5

> anova(anc5)

Analysis of Variance Table

Response: qPb

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
tdig	2	1041.24	520.62	171.003	0.05399 .
tbi	2	246.76	123.38	40.526	0.11040
t	2	337.19	168.60	55.377	0.09459 .
marca	2	78.85	39.43	12.950	0.19281
tdig:tbi	4	572.52	143.13	47.012	0.10890
tdig:t	3	130.44	43.48	14.282	0.19155
tdig:marca	1	276.42	276.42	90.792	0.06657 .
Residuals	1	3.04	3.04		

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Figura 28

Comportamiento del modelo anc5

```
> summary(anc5)
```

```
Call:
lm(formula = qPb ~ tdig + tdig * tbi + tdig * t + tdig * marca,
    data = runsf$design)

Residuals:
    9         17         40         47         58         75
 91      104      114
 3.886e-16 4.349e-16 -1.013e-16 7.123e-01 -2.200e-16 -7.123e-01 -1.513e
-16 -7.123e-01 -1.094e-16
      133      137      153      163      186      197
201      230      241
-7.123e-01 5.016e-16 -5.121e-16 -1.090e-16 7.123e-01 -4.841e-16 1.436e
-16 2.095e-16 7.123e-01
```

```
Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   39.3668      1.0881   36.179  0.0176 *
tdig.L         3.3152      1.8545    1.788  0.3247
tdig.Q         2.1318      0.7123    2.993  0.2053
tbi.L        -29.9614      3.7090   -8.078  0.0784 .
tbi.Q         23.6252      1.9290   12.247  0.0519 .
t.L          -2.2471      0.9042   -2.485  0.2435
t.Q           5.2879      2.4156    2.189  0.2728
marcaB        17.6295      2.1370    8.250  0.0768 .
marcaC        -9.7530      2.1370   -4.564  0.1373 .
tdig.L:tbi.L -27.3177      3.5259   -7.748  0.0817 .
tdig.Q:tbi.L -45.1989      6.4176   -7.043  0.0898 .
tdig.L:tbi.Q  -5.1919      2.5848   -2.009  0.2941
tdig.Q:tbi.Q  38.8249      3.9340    9.869  0.0643 .
tdig.L:t.L   -16.1764      2.0148   -8.029  0.0789 .
tdig.Q:t.L    6.2096      1.5388    4.035  0.1546
tdig.L:t.Q    85.0992      9.4681    8.988  0.0705 .
tdig.Q:t.Q           NA           NA           NA           NA
tdig.L:marcaB -48.9450      5.1367   -9.528  0.0666 .
tdig.Q:marcaB           NA           NA           NA           NA
tdig.L:marcaC           NA           NA           NA           NA
tdig.Q:marcaC           NA           NA           NA           NA
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.745 on 1 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9989, Adjusted R-squared:  0.9807
F-statistic: 55.09 on 16 and 1 DF, p-value: 0.1055
```

Asimismo, el modelo se analizó para identificar el efecto que tiene sobre los factores. Los efectos de los factores bajo model: qPb ~ marca + t + tdig + tbi se ilustran bajo el comando efecto2 <-allEffects(anC) en R Studio.

```
model: qPb ~ marca + t + tdig + tbi
```

```
marca effect
marca
  A    B    C
43.68647 43.24727 39.04330
```

```
t effect
```

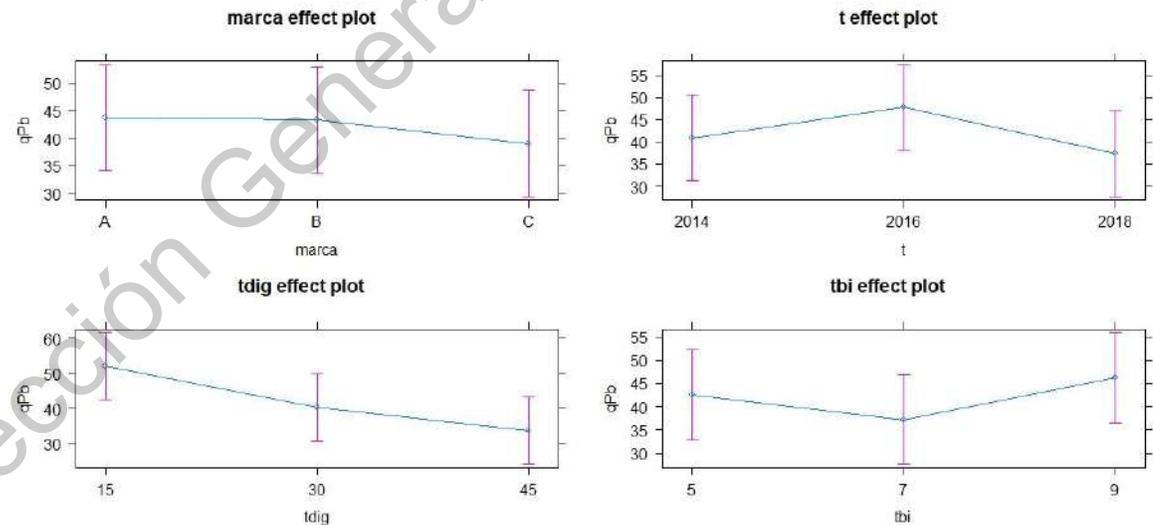
t	2014	2016	2018
	40.92450	47.74587	37.30667

tdig effect	tdig	15	30	45
		52.05492	40.25172	33.67040

tbi effect	tbi	5	7	9
		42.48893	37.22978	46.25832

De esta manera, se aprecia que la marca A del año 2016 es la que tiene mayor capacidad de recuperación de plomo. El tratamiento químico reflejó que es eficiente a los 15 minutos y que el tiempo de modificación superficial del electrodo de trabajo (usando bismuto) es favorable a 9 minutos. Lo anterior se aprecia gráficamente en la Figura 29.

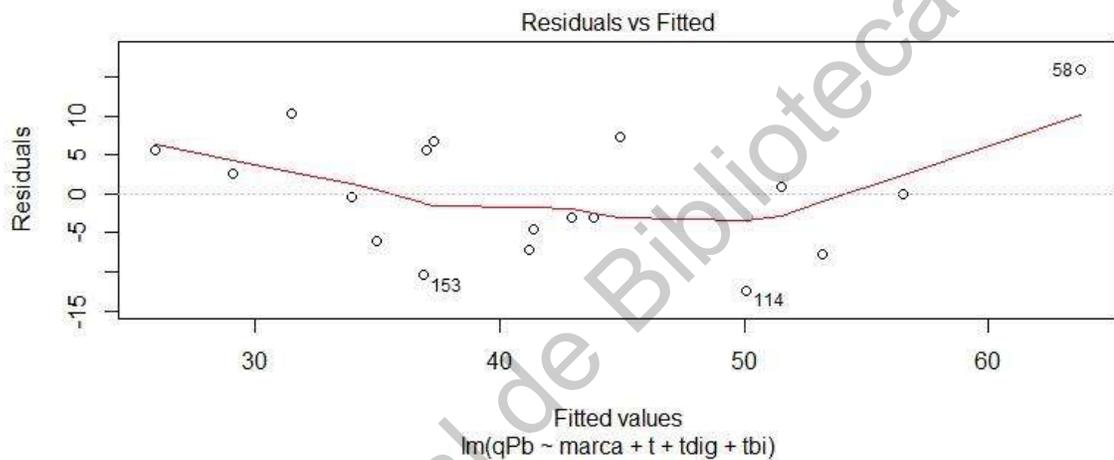
Figura 29
Efectos de los factores



Nota: La variable tiempo se identifica bajo "t", la variable tiempo de gestión ácida es nombrada "tdig" y el tiempo de recubrimiento del electrodo para la cuantificación de plomo es "tbi".

Finalmente, se identificó el residuo del modelo. La gráfica de la Figura 30 señaló que las corridas 58,114 y 153 son los extremos y media del comportamiento de la cuantificación de plomo.

Figura 30
Residuales del modelo

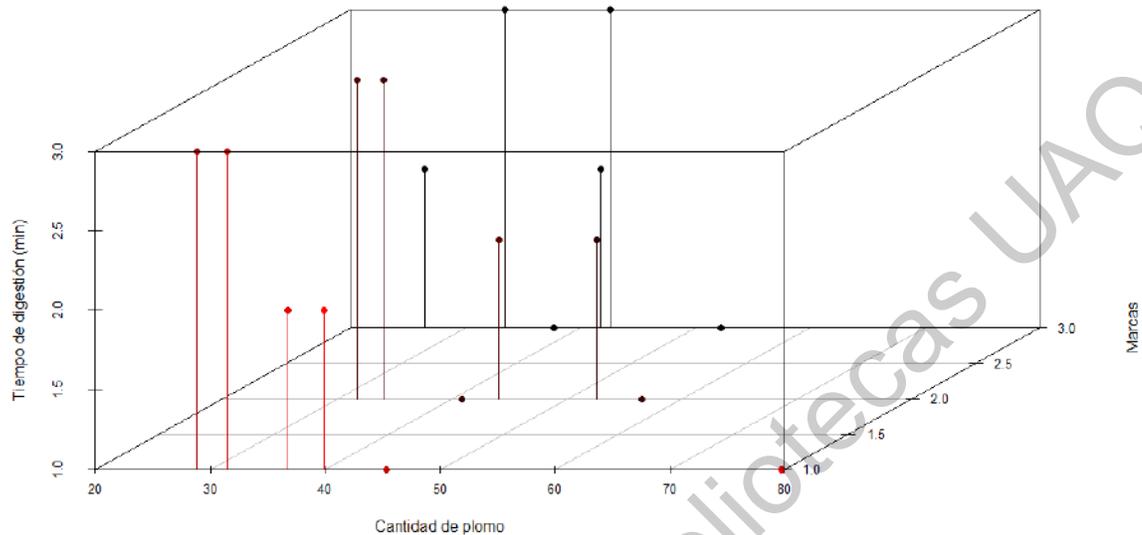


Nota: El punto 58 cuantificó 80% de la batería, el punto 114 indicó presencia de 37.72% de Pb y el punto 153 señaló la cuantificación más baja al reportar 26.47%.

En la Figura 31 se aprecia el comportamiento de la cantidad de plomo con respecto a las marcas de baterías y el tiempo de digestión. Se determinó que a menor tiempo de digestión hay una mayor cantidad de plomo en las muestras sin importar la marca analizada.

Figura 31

Relación entre cantidad de plomo y variables principales



Nota: en la imagen se aprecia la relación entre cantidad de plomo como variable dependiente y a las variables tiempo de digestión y marca para contrastar.

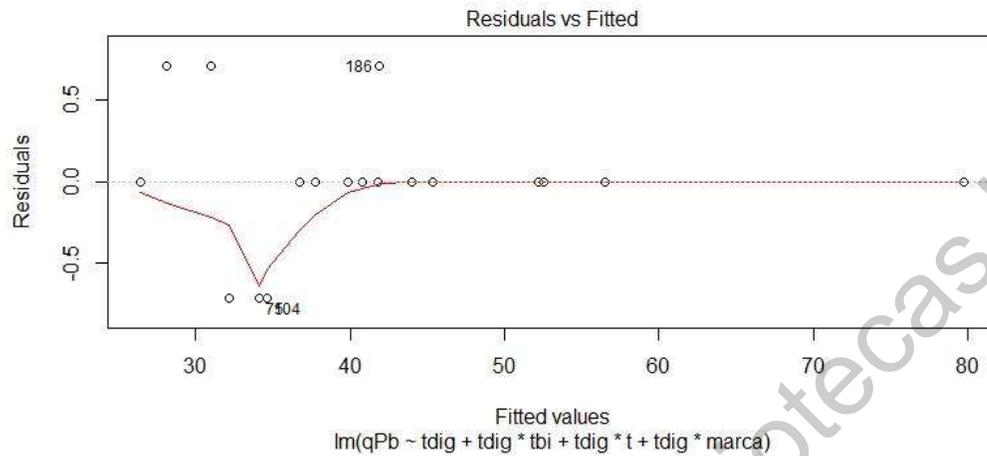
Además de estos análisis al modelo anc5, se evaluaron los supuestos para la aceptación de un modelo matemático. Los supuestos evaluados fueron linealidad, normalidad de residuos, homocedasticidad, multicolinealidad y valores influyentes.

Supuesto de linealidad

El supuesto de linealidad evalúa el comportamiento de los valores reales de las corridas experimentales y los compara con las predicciones del modelo. En la Figura 32 se observó que la línea roja es muy cercana a la línea horizontal sobre 0.0 a excepción del comportamiento de las primeras corridas experimentales que declararon una conducta descendente cercana a una diferencia residual de -0.5 unidades con respecto a los valores reales. Sin embargo, al ser el 11% de la muestra que tiene este comportamiento, el investigador decidió que estos puntos no afectan a la linealidad del modelo.

Figura 32

Gráfico de linealidad de residuos



Supuesto de normalidad

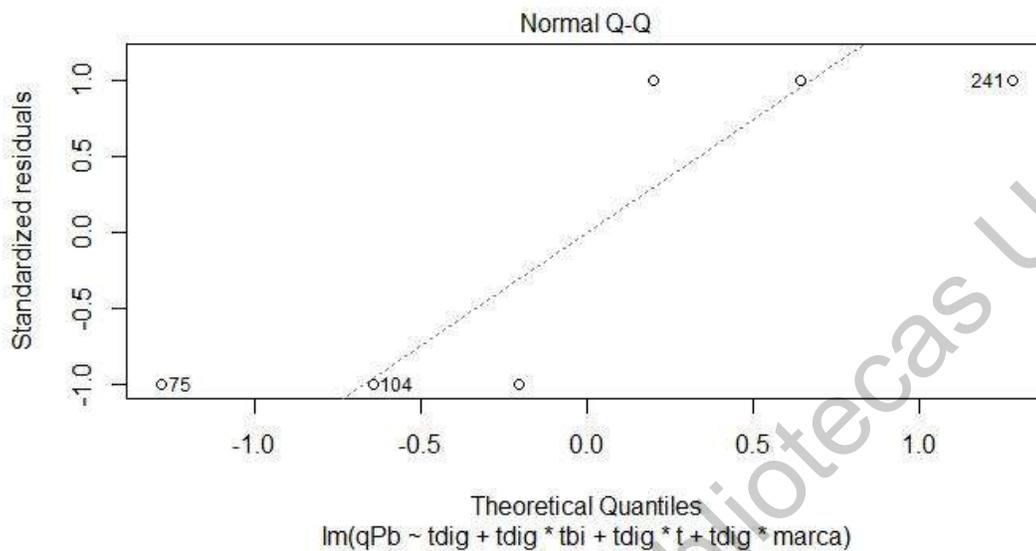
El supuesto evalúa la distribución normal de los residuos según su cercanía a la recta. El estadístico para este supuesto fue la prueba de Shapiro-Wilk cuyo resultado esperado es un valor p-value menor a 0.05 que indicaría que el comportamiento de los datos sí es normal. Los cálculos se realizaron y se obtuvo un valor inferior a 0.05 por lo que el modelo para inferir la cantidad de plomo recuperable cumple con el supuesto de normalidad en residuos. Además, en la Figura 33 se observó que los residuos siguen una distribución normal.

Shapiro-Wilk normality test para datos: anc5\$residuals

W = 0.7616, p-value = 0.0004575

Figura 33

Gráfico de normalidad de residuos

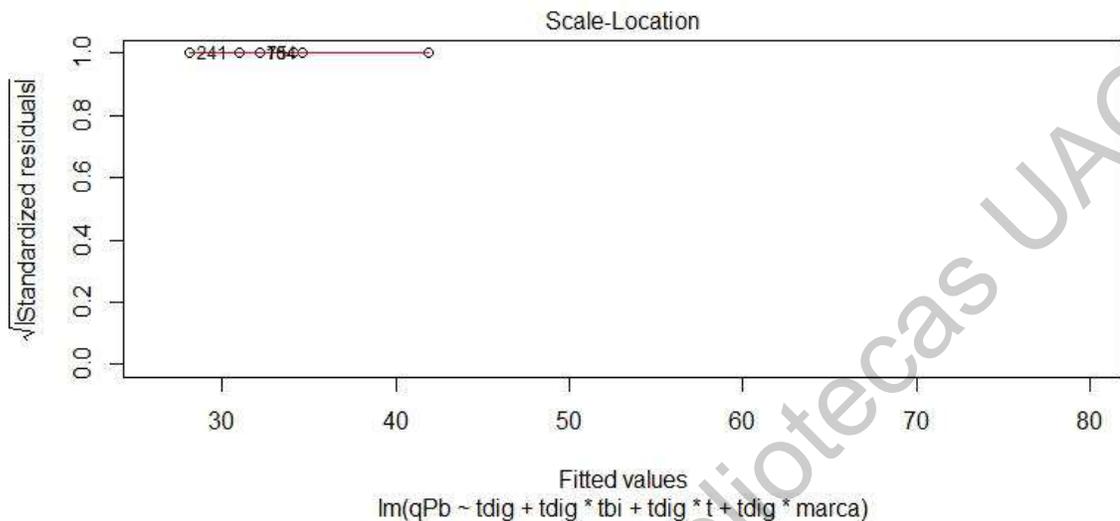


Supuesto de homocedasticidad

Este supuesto evaluó la varianza de los residuos y su constante de comportamiento a lo largo de la línea de regresión. La homocedasticidad de los residuos de un modelo no debe generar un patrón de distribución pues demostraría azar y falta de rigor en el nivel de predicción. El supuesto se evaluó gráficamente con la Figura 34 y con el estadístico Breusch Pagan cuyo índice debe ser mayor a 0.05 para demostrar que el modelo es homocedástico. De manera gráfica, se observa que los residuos se distribuyen azarosamente en la línea recta y que no existe algún patrón de comportamiento. Por otra parte, la prueba Breusch Pagan reportó un valor p-value = 0.3239 (mayor a 0.05) que comprueba que el modelo cumple con el supuesto de homocedasticidad.

Figura 34

Homocedasticidad del modelo



Test Breusch Pagan con p-valor > 0.05

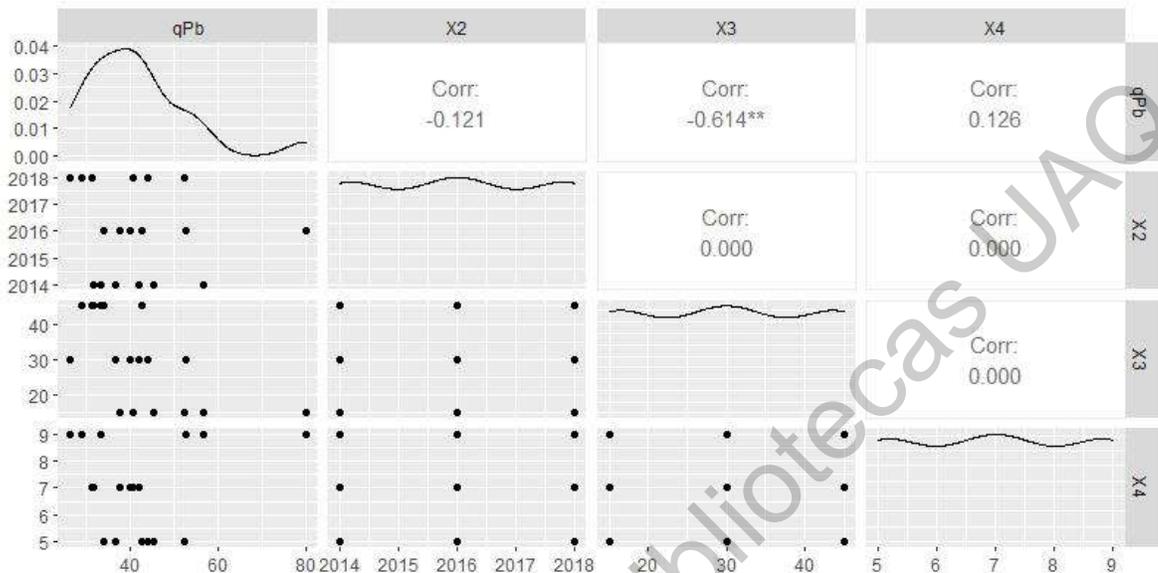
data: anc5

BP = 18, df = 16, p-value = 0.3239

Supuesto de Multicolinealidad

El supuesto analizó la relación entre variables independientes. En la Figura 35 se observa que no existe una alta correlación entre las variables lo que indica que el modelo es estable y que no hay indicios de que el comportamiento de una variable afecte a las estimaciones. La mayor correlación existente es entre cantidad de plomo y el tiempo de digestión con -0.614 puntos de correlación. A pesar de que es recomendable trabajar con el índice VIF del factor de inflación de la varianza, en este modelo no se aplicó debido a la incompatibilidad del estadístico con la presencia de una variable categórica como una de las variables independientes.

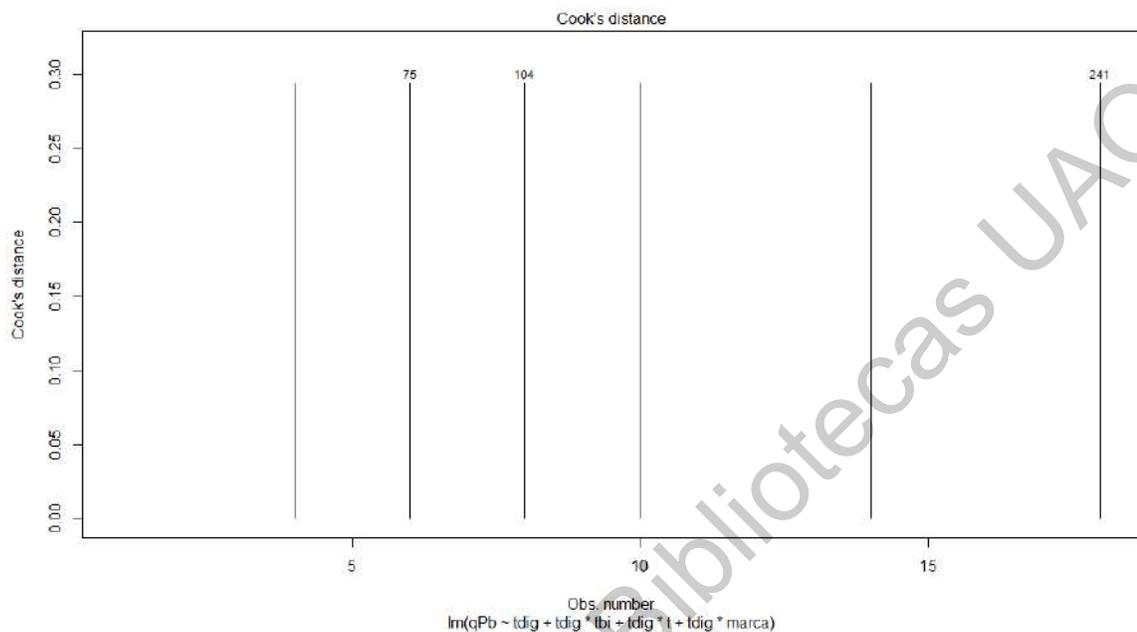
Figura 35
Evaluación de multicolinealidad



Supuesto de valores influyentes del modelo

El supuesto analizó observaciones con comportamiento significativo y el nivel de influencia sobre las estimaciones calculadas por el modelo. Este supuesto se evalúa a través la distancia de Cook, si un resultado residual influye de manera negativa en la eficiencia de la ecuación matemática. En la Figura 36 se observa que las corridas 75,104 y 241 tienen cierto grado de influencia pero que al ser cercanos a 0.3 y menor a 1, se dice que son valores que no afectan significativamente a la capacidad de predicción del modelo, por lo que se concluye que este supuesto también se cumplió.

Figura 36
Distancia de Cook



El modelo que se propuso cumple todos los supuestos para que un modelo matemático de regresión lineal múltiple sea aceptado. De esta manera, la ecuación para inferir sobre la cantidad de plomo recuperable se describe en Ec. (9).

$$qPb = 39.37 + tdig(3.31) + (tdig * tbi * [-27.31]) + (tdig * t * [-16.18]) + (tdig * marca[-48.94]) \quad Ec. (9)$$

6.2. Discusión

El comportamiento del proceso de obtención de plomo a partir de baterías usadas puede ser explicado a través de la caracterización estadística. Lo anterior fue posible usando diseño de experimentos y la aplicación del algoritmo de Fedorov. La técnica de diseño de experimentos que se aplicó en este trabajo, se usó con el objetivo de conocer el impacto que tienen las variables seleccionadas sobre la cantidad de plomo secundario que se puede obtener.

El plan experimental incluyó 18 corridas, estas corridas tomaron en cuenta los tres niveles de comportamiento seleccionado para las variables independientes. Por lo tanto, el DoE integró todas las posibles combinaciones sin necesidad de incluir corridas que formaran replicas con información innecesaria para el análisis del proceso de reciclamiento.

El análisis estadístico sugiere que, en caso de continuar con la parametrización del proceso, se debe realizar nuevas corridas experimentales. El reporte de normalidad arroja que los datos son anormales, según la prueba de Shapiro Wilk, esto se comprobó también con el diagrama de distribución y el bajo comportamiento de los índices de capacidad. Dado que la temática del proyecto es la caracterización estadística y se persigue la rigurosidad científica, se conservaron los datos originales sin modificación y sin realizar corridas extras con la intención de estudiar el comportamiento natural del proceso.

La gráfica de efectos principales señaló que el tiempo de digestión acida fue la variable que mayor variación aportó a la cantidad de plomo recuperable en las muestras. El tiempo de tratamiento químico influye en la cantidad de plomo que se puede recuperar, la explicación a este suceso es que durante el proceso digestión ácida, la muestra de pasta de plomo contiene diversos elementos y el plomo contenido se presenta en diferentes compuestos. La reacción química a la que se somete la muestra hace que el plomo se disipe a Pb^{+2} y deje a todos los demás elementos liberados en la solución.

En la sección de resultados, se expresó que se realizaron diversas propuestas de modelos predictivos por lo que en este apartado se discute y se compara la eficiencia entre los modelos propuestos. En la Tabla 11 se registraron cinco modelos donde se comparan coeficientes y residuos. La tabla deja ver que el modelo más ineficiente es "anc" al tener mayor cantidad de residuos, mientras que el modelo "anc2" disminuyó considerablemente sus residuos, pero el comportamiento de sus coeficientes de correlación es lejano al valor 1. De todos los modelos, el que mejor comportamiento tiene es "anc5" con 4.27 unidades residuales, muy por debajo de todos los modelos propuestos. Bajo este criterio se

seleccionó a la propuesta “anc5” como el modelo que mejor se ajusta a la predicción sobre la cantidad de plomo presente en BPAU.

Tabla 11

Comparación de modelos

Modelo	Residuos	r²	r² adj	p-value
anc	110.25	0.6343	0.3092	0.1690
anc2	81.88	0.7338	0.4970	0.0550
anc3	67.79	0.8836	0.5051	0.2143
anc4	85.60	0.3876	0.3059	0.0253
anc5	4.27	0.9989	0.9807	0.1055

El modelo “anc5” se sometió a un ejercicio para comprobar su eficiencia en el nivel predictivo y corroborar el desempeño de sus índices de r² y r² ajustada. En la Tabla 12 se puede observar que existe una nula diferencia entre la cantidad de plomo predicha y el valor real de lo obtenido. De esta manera se comprueba que el modelo “anc5” tiene una excelente capacidad predictiva para el fenómeno estudiado.

Tabla 12

Ejercicio predictivo

Corrida	Real	Estimado	Residuo	valor A
9	52.21	52.214	0.0000	1.5874E-05
17	44.03	44.034	0.0000	3.9756E-05
40	39.90	39.902	0.0000	3.1775E-05
47	31.69	30.977	0.7123	0.71233884
58	79.75	79.747	0.0000	4.1267E-05
75	33.45	34.162	-0.7123	0.71233913
91	36.75	36.753	0.0000	1.8357E-05

104	33.95	34.661	-0.7123	0.71233063
114	37.73	37.725	0.0000	2.5508E-05
133	31.48	32.188	-0.7123	0.71234666
137	56.47	56.473	0.0000	5.0597E-07
153	26.47	26.471	0.0000	4.3898E-05
163	45.38	45.383	0.0000	1.4781E-05
196	42.60	41.888	0.7123	0.7123073
197	40.79	40.787	0.0000	1.6515E-05
201	41.80	41.799	0.0000	4.2582E-05
230	52.55	52.551	0.0000	2.9508E-05
241	28.86	28.146	0.7123	0.712292
Residuos			-0.0001	4.27
Modelo	anc5			
Ecuación	$qPb = t_{dig} + t_{dig} * t_{bi} + t_{dig} * t + t_{dig} * marca$			

Nota: La tabla reúne los valores residuales absolutos de las 18 corridas del plan experimental.

De la misma manera, se comprobó mediante el análisis de varianza que el tiempo de digestión es vital para el proceso. El análisis de varianza analizó la interacción de los factores, su doble y triple interacción. En este proceso, el factor con mayor significancia fue el tiempo de digestión, tal como se reportó en la gráfica de efectos principales. Se infiere que la importancia del tiempo de recuperación influye económicamente en la viabilidad del proceso pues dependiendo de la duración del proceso es la cantidad de energía eléctrica, las emisiones en el proceso de lixiviación y el desgaste del equipo.

Por otro lado, se identificó la variación que aportan los factores al modelo. Según lo señalado en la Figura 29, el factor que aporta menor variación a la cuantificación es la marca de batería, aunque el año de fabricación sí influye en la cantidad de plomo. El año de fabricación idóneo para la recuperación de plomo es

en el rango de 5 años de antigüedad dado que el año 2016 resultó con mayor impacto en la cuantificación de plomo recuperable.

El tiempo de modificación superficial del electrodo de trabajo no presenta diferencia significativa en los niveles extremos. La gráfica de efectos del modelo señaló que bajo el tiempo 9 minutos, el instrumento tiene mayor capacidad de cuantificar el plomo en las muestras. En el proceso industrial de recuperación de plomo, este factor consume mayor requerimiento de energía y atribuye mayor tiempo de espera entre lecturas. En contraste, el tiempo de recubrimiento 5 minutos reportó efecto de 42.48 mientras que el nivel de recubrimiento 9 minutos afecta 46.25. La diferencia fue 3.77 puntos, cifra que para el sector industrial representa ahorros en materia prima y optimiza el proceso de recuperación de plomo, en otras palabras, en el proceso industrial es viable emplear la menor cantidad de tiempo de modificación superficial del electrodo de trabajo (con bismuto) y no aportaría diferencia en la cantidad de plomo recuperado.

El factor tiempo de digestión presentó el mayor efecto. El nivel 45 minutos de esta variable genera que el plomo presente en la muestra se sulfata y el instrumento pierde la capacidad de detectarlo. Además, químicamente sufre modificaciones que no permiten la óptima recuperación por lo cual, usando este tiempo de digestión no es recomendable para emplearlo industrialmente.

El comportamiento en el nivel más bajo de esta variable reflejó mejores resultados. Para este caso, el nivel más bajo también representa ahorros en insumos y menor tiempo de espera entre lectura de muestras. Otro dato que se deduce es que la recuperación de plomo con respecto al aumento en el tiempo de digestión es descendente, es decir, entre mayor sea el tiempo que la muestra sea tratada en agua regia, menor será la cantidad de plomo recuperable.

Otro tema importante es el impacto ambiental y económico del proyecto. La batería tiene un tiempo de vida promedio de 55 meses, plazo donde la unidad es sometida a diversas condiciones de funcionamiento. Las principales causas de falla de las baterías son por falla del electrodo positivo causada por cristalización de plomo, falla del electrodo negativo por sulfatación irreversible o por periodos

largos de carga y descarga, otro modo de falla es la corrosión de la rejilla. El último modo de falla registrado es causa por error humano debido a la mala ejecución de los procesos normativos.

El ciclo de vida del producto de la batería inicia con la extracción del plomo, se procede a la fabricación de la BPA y se comercializa como acumulador de energía para vehículos automotrices. Cuando termina su vida útil, inicia una serie de problemas de disposición pues, aunque en México existe un incentivo comercial por la entrega de baterías gastadas a cambio de una nueva, las baterías también son desechadas, en menor medida, en basureros a campo abierto sin las medidas de protección ambiental. Las baterías que retornan a los distribuidores son enviadas a plantas de recuperación y fundición de plomo, aquí el proceso es triturar la batería, separar la pasta de plomo del plástico, la pasta de plomo es sometida a procesos pirometalúrgicos con temperaturas entre 800 °C y 1000 °C y emitiendo una cantidad considerable de gases tóxicos al ambiente. El proceso de recuperación industrial de plomo tiene un déficit de ~20%.

El proyecto es un parteaguas para crear un bucle completo del proceso de recuperación de plomo de baterías automotrices. Si bien existe un incentivo para que el consumidor regrese la batería al fabricante, el proceso de recuperación de plomo no es eficiente y el ciclo de vida del producto sigue siendo lineal. Ante esta situación, el proyecto de tesis propone utilizar el modelo de predicción propuesto para orientar a los fabricantes sobre los mejores ajustes del proceso a través de la cuantificación del elemento que puede ser recuperado. En consecuencia, el bucle del consumo de BPA se acercará a la circularidad económica pues en el proceso se podrá disminuir el desperdicio de insumos, energía e impacto ambiental.

El costo del proceso de cuantificación con respecto a insumos es de 2.53 USD (precios primer semestre 2021). Este costo incluye todos los reactivos e insumos de laboratorio desechables que se necesitan para realizar las lecturas. Es importante mencionar que se necesita una única lectura para conocer la cantidad de plomo que está presente en una muestra, en otras palabras, basta con leer una muestra de un lote de baterías del mismo año y marca para identificar las mejores

condiciones de recuperación de plomo en el siguiente proceso de extracción del elemento. Realizar este proceso de cuantificación previo al proceso de recuperación aumentaría la eficiencia del proceso y se obtendría un rendimiento mayor al 80%. En cuestiones de energía se ahorrarían el 35-40% al utilizar temperaturas menores al promedio siendo 365 °C la temperatura de este método y por ende las emisiones de gases tóxicos también descenderían en el proceso.

VII. Conclusiones

La preparación de muestras no presentó hallazgos importantes. La metodología para la preparación de muestras fue compatible con las características de las baterías que se comercializan en México. Con esta metodología se identificó que el porcentaje de pasta de plomo de las baterías usadas es entre 64-74% de su peso total. Los datos se comprobaron con 9 baterías.

Por otro lado, el diseño experimental optimizado ayudó a reducir el número de corridas experimentales. El diseño factorial completo fue de 243 observaciones, pero se minimizó a 18 corridas a través de la aplicación del algoritmo de Fedorov sin sacrificar la fiabilidad de los datos para su interpretación pues la eficiencia del diseño optimizado fue 1. Es decir, la optimización generó corridas experimentales que incluía todos los niveles de comportamiento de variables independientes y, cuyos resultados fueron 100% idénticos a los resultados que se pudieron haber encontrado si se hubiera realizado el diseño factorial completo de 243 corridas.

El diseño experimental se constituyó con cuatro variables de entrada y una de salida. Las variables de proceso fueron marca de BPAU, tiempo de fabricación, tiempo de digestión ácida y tiempo de recubrimiento del electrodo. De ellas, la variable con mayor importancia para la recuperación del plomo fue el tiempo de digestión en baño ácido de la muestra, mientras que la variable con menor afectación fue la marca de BPAU.

La cuantificación del plomo con el método usado reportó recuperación de plomo mayor a la media industrial. Dentro de los procesos industriales se registraron pérdidas del elemento en aproximadamente 20% en procesos donde no se realizan valoraciones sobre la cantidad recuperable de plomo en las baterías. Con esto, se refleja la importancia del estudio sobre la variación aportada por los factores del proceso pues esto ayuda a mejorar los tiempos, insumos y modificar los procedimientos para mayores rendimientos en la recuperación de plomo.

En esta investigación se confirmó que la voltamperometría cíclica es útil para la cuantificación de plomo. Debido a la sensibilidad del instrumento, las mediciones son precisas, aunque se debe evaluar el grado de exactitud. Otro punto relevante sobre el instrumento es el nivel de capacitación requerido pues puede ser usado por un operario sin experiencia en el ramo de la química.

Por lo tanto, se concluye que la cantidad de plomo recuperable puede predecirse con 99.89% de precisión a través de un modelo matemático de regresión lineal múltiple basado en las variables marca comercial, año de fabricación, tiempo de digestión de la muestra y tiempo de modificación superficial del electrodo de trabajo. La hipótesis se acepta.

Con todo lo anterior, se demostró que las herramientas de ingeniería de calidad son aplicables a la rama química-metalúrgica. El diseño experimental aplicado al proceso químico identificó en cuál de los tres niveles, de las variables, la cantidad de plomo recuperable es mayor, menor o no presenta hallazgos importantes. Por esta razón, las variables marca, tiempo, tiempo de digestión y tiempo de modificación del electrodo tienen tres niveles de comportamiento.

Los diferentes niveles permitieron identificar patrones lineales o curvos de rendimiento al manifestar tres puntos observables en la gráfica de efectos principales. De lo contrario, con solo dos niveles, únicamente se puede apreciar una expresión lineal en la gráfica que deja al investigador sin capacidad de observar algún punto de inflexión que fuera importante al momento de hacer el ejercicio en condiciones industriales. Y, aunque las conclusiones del propio

análisis químico son contundentes, la integración de diseño de experimentos al proceso de investigación reduce aún más el sesgo de una fallida interpretación por parte del investigador.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

VIII. Bibliografía

- Abad, F., & Rodríguez, M. (2017). Comportamiento de las correlaciones producto-momento y tetracórica-policórica en escalas ordinales: Un estudio de simulación. *RELIEVE - Revista Electronica de Investigacion y Evaluacion Educativa*, 23(2), 1–21. <https://doi.org/10.7203/relieve.23.2.9476>
- Al-Qahtani, K. M. (2012). Biosorption of Cd⁺² and Pb⁺² on *Cyperus laevigatus*: Application of factorial design analysis. *Life Science Journal*, 9(4), 860–868.
- Álvarez-Buylla, M. E. (2018). *Plan de reestructuración estratégica del Conacyt para adecuarse al Proyecto Alternativo de Nación (2018-2024) presentado por MORENA*. 40. <http://www.smcf.org.mx/avisos/2018/plan-conacyt-ciencia-comprometida-con-la-sociedad.pdf>
- Andrews, D., Raychaudhuri, A., & Frias, C. (2000). Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. *Journal of Power Sources*, 88(1), 124–129. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00520-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00520-0)
- Ardeshirilajimi, A., & Azadivar, F. (2015). Remanufacturing of commercial returns in a market with a variable quality tolerance. *IEOM 2015 - 5th International Conference on Industrial Engineering and Operations Management, Proceeding*, 1–6. <https://doi.org/10.1109/IEOM.2015.7093946>
- Arshad, M., Naqvi, N., Gul, I., Yaqoob, K., Bilal, M., & Kallerhoff, J. (2020). Lead phytoextraction by *Pelargonium hortorum*: Comparative assessment of EDTA and DIPA for Pb mobility and toxicity. *Science of the Total Environment*, 748, 141496. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141496>
- Bañeres S., M., & Cortina P., J. L. (2003). Estudio de alternativas en el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso. *UPCommons*, 1–102. <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/3095>
- Brown, T. J. (2020). World Mineral Production. In *British Geological Survey*.
- Buch, T. (2019). *Benefits of a factorial design focusing on inclusion of female and male animals in one experiment*.
- Bulutoglu, D. A., & Ryan, K. J. (2009). D-optimal and near D-optimal 2k fractional

- factorial designs of resolution V. *Journal of Statistical Planning and Inference*, 139(1), 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.jspi.2008.05.012>
- Buzatu, T., Petrescu, M. I., Ghica, V. G., Buzatu, M., & Iacob, G. (2014). Processing oxidic waste of lead-acid batteries in order to recover lead. *ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, 10. <https://doi.org/10.1002/apj>
- Cain, M. K., & Zhang, Z. (2016). Univariate and multivariate skewness and kurtosis for measuring nonnormality : Prevalence , influence and estimation. *Behavior Research Methods*. <https://doi.org/10.3758/s13428-016-0814-1>
- Camargo, C., García, C., Duarte, J., & Rincón, A. (2018). Modelo estadístico para la caracterización y optimización en bombas periféricas Statistical model for characterizing and optimizing peripheral pumps. *Ingeniería y Desarrollo*, 34(1), 22. <https://doi.org/10.14482/inde.36.1.10939>
- Camargo, E., Visairo, N., Núñez, C., Segundo, J., Cuevas, J., & Mora, D. (2019). Detection of low electrolyte level for vented lead-acid batteries based on electrical measurements. *Energies*, 12(23). <https://doi.org/10.3390/en12234435>
- Chen, P. Y., Qi, J., Klug, M. T., Dang, X., Hammond, P. T., & Belcher, A. M. (2015). Response to the comments on “Environmentally responsible fabrication of efficient perovskite solar cells from recycled car batteries” by Po-Yen Chen, Jifa Qi, Matthew T. Klug, Xiangnan Dang, Paula T. Hammond, and Angela M. Belcher published in *Energy and Environmental Science*, 8(5), 1618–1625. <https://doi.org/10.1039/c5ee00400d>
- Comisión para la Cooperación Ambiental. (2016). *Manejo ambientalmente adecuado de baterías de plomo-ácido usadas en América del Norte: directrices técnicas*. www.cec.org
- CONACyT. (2019). *¿Qué es el Conacyt? 2*. <https://www.conacyt.gob.mx/index.php/el-conacyt>
- Córdova Pizarro, M. D. (2019). La Economía Circular en la Industria Electrónica en México : Mapeo del Flujo de Materiales en Teléfonos Celulares. *Instituto*

Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey .Escuela de Ingeniería y Ciencias.

Culpin, B., & Rand, D. A. J. (1991). Failure modes of lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*, 36(4), 415–438. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)80069-A](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)80069-A)

De León, H. (2019). La titánica tarea del CONACYT. *Nexos*, 1–11. <https://www.nexos.com.mx/?p=41620>

Deveau, J., White, C., & Swan, L. G. (2015). Lead-acid battery response to various formation levels - Part B: Internal resistance. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 11, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2015.08.005>

Ellis, T. W., & Mirza, A. H. (2010). The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*, 195(14), 4525–4529. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.118>

Endah, S. R. N., & Nofriyaldi, A. (2020). Validation Methods of Analysis Heavy Metals Level Lead (Pb) and Cadmium (Cd) with Oxidator Variations by Atomic Absorption Spectrofotometry in Herbal Medicine. *Journal of Physics: Conference Series*, 1477(6). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1477/6/062010>

Energía, M. de I. y. (2007). Metalurgia del plomo. *Guías Tecnológicas*, 17.

Enos, D. G. (2015). Lead-acid batteries for medium- and large-scale energy storage. In *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-013-2.00003-0>

Espinosa, D. C. R., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2004). An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, 135(1–2), 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.083>

Ferella, F., De Michelis, I., Scocchera, A., Pelino, M., & Vegliò, F. (2015). Extraction of metals from automotive shredder residue: Preliminary results of different leaching systems. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(2), 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.11.014>

- Franke, M., & Kowal, J. (2018). Empirical sulfation model for valve-regulated lead-acid batteries under cycling operation. *Journal of Power Sources*, 380(October 2017), 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.053>
- Garche, J., Moseley, P. T., & Karden, E. (2015). Lead-acid batteries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles. In *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-377-5.00005-4>
- García-Villa, M., & Martínez-Martínez, M. (2016). Lixiviación de concentrado de plomo tostado en medio de ácido orgánico. *Repositorio. Universidad Nacional Autónoma de México*.
- Garzón, D. A., Ahumada, D. A., Abella Gamba, J. P., Ágreda, J., & Castillo, E. (2020). Quantification of Arsenic, Cadmium, Mercury and Lead in Pineapple: Method Development, Validation and Evaluation of In-House Reference Materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31(6), 1296–1305. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200015>
- Gies, E. (2015). Lazarus batteries. *Nature Research*, 526, 5–6. <https://doi.org/10.1038/526S100a>
- Goleman, D., Boyatzis, R., & Mckee, A. (2019). Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (McGraw-Hill (ed.); Segunda Ed).
- Hernandez, J. C., Soria, M. L., Gonz, M., Garcia, E., Mu, A., & Trinidad, F. (2006). Studies on electrolyte formulations to improve life of lead acid batteries working under partial state of charge conditions. *Journal of Power Sources*, 162, 851–863. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.042>
- Herrera, M., Pizarro, J., Galindo, P. L., Gonzalez, M., Abell, J., Walters, R. J., Molina, S. I., & Duguay, S. (2018). Influence of the growth temperature on the composition distribution at sub-nm scale of InAlAsSb for solar cells. *Journal of*

- Alloys and Compounds*, 763, 1005–1011.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.333>
- Kaza, S., Yao, L. C., Bhada-Tata, P., & Van Woerden, F. (2018). *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050* (D. W. B. Urban Development; Washington (ed.)). World Bank.
<http://hdl.handle.net/10986/30317>
- Keshan, H., Thornburg, J., & Ustun, T. (2016). Comparison of Lead-Acid and Lithium Ion Batteries for Stationary Storage in Off-Grid Energy Systems. *4th IET Clean Energy and Technology Conference (CEAT 2016)*, 7.
<https://doi.org/10.1049/cp.2016.1287>
- Lannelongue, J., Cugnet, M., Guillet, N., & Kirchev, A. (2017). Electrochemistry of thin-plate lead-carbon batteries employing alternative current collectors. *Journal of Power Sources*, 352, 194–207.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.129>
- Lee, S., Park, J., Kim, H., Lee, T., Lee, J., Lee, C., Cho, H., Lee, H., Jun, C., Ahn, Y., Lee, B., & Lee, K. (2016). Synthesis of carbon nanotube fibers using the direct spinning process based on Design of Experiment (DOE). *Carbon*.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.034>
- Lin, S. W., Vargas-galarza, Z., & Félix-navarro, R. M. (2006). Optimizing the Conditions for Leaching Lead from Solid Waste Produced by Pyrometallurgical Process of Recycling Automobile Used Batteries. *Revista de La Sociedad Química de México*, 50(002), 64–70.
- Liu, X., & Wang, W. (2010). VRLA battery system reliability and proactive maintenance. *INTELEC, International Telecommunications Energy Conference (Proceedings)*. <https://doi.org/10.1109/INTLEC.2010.5525726>
- Ma, Y., & Qiu, K. (2015). Recovery of lead from lead paste in spent lead acid battery by hydrometallurgical desulfurization and vacuum thermal reduction. *Waste Management*, 40, 151–156.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.010>
- Macarthur, E. (2013). Towards the Circular Economy Vol. 1. *Journal of Industrial*

- Ecology*, 1(1), 4–8. <https://doi.org/10.1162/108819806775545321>
- Martín, R., & Garcia, I. (2015). Combined algorithm to compute D-optimal designs. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 278, 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.cam.2014.10.010>
- Matsumoto, M., Umeda, Y., Tsuchiya, S., & Li, T. (2017). Development of demand forecasting model for automotive electric component remanufacturing. 2016 *Electronics Goes Green 2016+, EGG 2016*, 1–7. <https://doi.org/10.1109/EGG.2016.7829817>
- Meel, R. K., & Chauhan, C. S. (2016). Design of Fast Dissolving Anti-Asthmatic Films Using $2k=3$ Factorial Design. *The Pharmaceutical and Chemical Journal*, 3(2), 145–157.
- Mehrabani, J. V., Noaparast, M., Mousavi, S. M., Dehghan, R., & Ghorbani, A. (2010). Process optimization and modelling of sphalerite flotation from a low-grade Zn-Pb ore using response surface methodology. *Separation and Purification Technology*, 72(3), 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.02.005>
- Melville, T. (2019). El número de automóviles en todo el mundo se duplicará para 2040. *World Economic Forum*, 3–5.
- Nakamura, K., Yasutaka, T., Kuwatani, T., & Komai, T. (2017). Development of a predictive model for lead, cadmium and fluorine soil–water partition coefficients using sparse multiple linear regression analysis. *Chemosphere*, 186, 501–509. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.131>
- Niu, B., & Xie, F. (2019). Incentive Alignment of Brand-owner and Remanufacturer towards Quality Certification to Refurbished Products. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118314. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118314>
- Nnanwube, I. A., Onukwuli, O. D., & Ajana, S. U. (2018). Modeling and Optimization of Galena Dissolution in Hydrochloric Acid: Comparison of Central Composite Design and Artificial Neural Network. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 06(03), 294–315. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2018.63021>

- Nuñez-Acosta, E. (2018). Residuos Electrónicos. In *Foro consultivo Residuos Electronicos 2018* (Vol. 1, Issue 2). <https://doi.org/10.15765/wpmgem.v1i2.922>
- Ogungbenro, K., Graham, G., Gueorguieva, I., & Aarons, L. (2005). The use of a modified Fedorov exchange algorithm to optimise sampling times for population pharmacokinetic experiments. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, *80*(2), 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2005.07.001>
- Olsen, A. A., McLaughlin, J. E., & Harpe, S. E. (2020). Using multiple linear regression in pharmacy education scholarship. *Currents in Pharmacy Teaching and Learning*, *12*(10), 1258–1268. <https://doi.org/10.1016/j.cptl.2020.05.017>
- Omar, J., Posada, G., Abdalla, A. H., Oseghale, C. I., & Hall, P. J. (2016). Multiple regression analysis in the development of NiFe cells as energy storage solutions for intermittent power sources such as wind or solar. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.165>
- OMS. (2017). *De Baterías De Plomo-Ácido Usadas: Consideraciones Sanitarias*.
- ONU-Hábitad. (2015). Reporte Nacional de Movilidad en México 2014. *Reporte Global En Asenta- Mientos Humanos de ONU-Hábitad*, 1–100. <http://conurbamx.com/home/wp-content/uploads/2015/07/Reporte-Nacional-de-Movilidad-Urbana-en-Mexico-2014-2015-Final.pdf>
- Orapeleng, K., Wills, R. G. A., & Cruden, A. (2018). Performance of recovered and reagent grade electrolyte in a soluble lead redox cell. *Journal of Energy Storage*, *20*(July), 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.08.017>
- Organización de las Naciones Unidas. (2017). *Metas de los objetivos del desarrollo sostenible*. 20. http://www.onu.org.mx/wp-content/uploads/2017/07/180131_ODS-metas-digital.pdf
- Ouyang, M., Zhang, M., Feng, X., Lu, L., Li, J., He, X., & Zheng, Y. (2015). Internal short circuit detection for battery pack using equivalent parameter and consistency method. *Journal of Power Sources*, *294*, 272–283. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.087>

- Pan, D., Li, L., Tian, X., Wu, Y., Cheng, N., & Yu, H. (2019). A review on lead slag generation, characteristics, and utilization. *Resources, Conservation and Recycling*, 146(August 2018), 140–155.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.03.036>
- Patel, S., & Sen, K. (2017). Performance Analysis of AQM Scheme Using. *IEEE Systems Journal*, 12(2), 1–9. <https://doi.org/10.1109/JSYST.2017.2652120>
- Pinho, L. G. B., Nobre, J. S., & Singer, J. M. (2015). Cook's distance for generalized linear mixed models. *Computational Statistics and Data Analysis*, 82, 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.csda.2014.08.008>
- Plomo, U. de las I. de. (2004). *El Plomo. Recuperación y reciclado*. Uniplom.
<http://www.uniplom.es/recuperacion.htm>
- Praskova, Z. (2018). Bootstrap Change Point Testing for. In *Statistics and Simulation*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-76035-3>
- Qi, J., Chen, P., Klug, M. T., Dang, X., Hammond, T., & Belcher, A. M. (2014). *Environmental Science perovskite solar cells from recycled car batteries †*. 3659–3665. <https://doi.org/10.1039/c4ee00965g>
- Rada, S., Cuibus, D., Vermesan, H., Rada, M., & Culea, E. (2018). Structural and electrochemical properties of recycled active electrodes from spent lead acid battery and modified with different manganese dioxide contents. *Electrochimica Acta*, 268, 332–339.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.135>
- Rami, L., Silva-Pérez, M. A., Ferna, C. M., Moreno-Tejera, S., Lara, V., Bermejo, D., Liria, J., Maci, S., Bolinaga, B., Valenzuela, R. X., & Zarzalejo, L. F. (2016). A statistical characterization of the long-term solar resource: Towards risk assessment for solar power projects. *Solar Energy*, 123, 29–39.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.10.051>
- Rojas, N. R., Alvarez, L. C., & Guerra, J. (2017). Factorial design 2k applied to the reological characterization of kaolin suspensions. *Prospectiva*, 16(1), 18–25.
<https://doi.org/10.15665/rp.v16i1.1115>

- Romero-Borja, D., Maldonado, J., Barbosa-garcía, O., De la Rosa, G., Pérez-Gutierrez, E., & Fuentes-Ramírez, R. (2015). Polymer solar cells based on P3HT : PC 71 BM doped at different concentrations of isocyanate-treated graphene. *Synthetic Metals*, 200, 91–98.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.12.029>
- Şahan, T., & Öztürk, D. (2014). Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples: Application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(5), 819–831. <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0673-8>
- Sanchez, M., Valera, D., Dominguez, J., Espinoza, P., Cumbal, L., Alvarado, J., Pozo, P., & Fernandez, L. (2018). Evaluation of glassy carbon modified electrodes with Ag-Hg and Ag-Bi bi-metallics in Pb(II) detection in tap water. *Revista Técnica de La Facultad de Ingeniería Universidad Del Zulia*, 41(3).
- Sang, J., Liu, W., Chen, L., Tian, J., & Zhang, H. (2015). Life cycle assessment of lead-acid batteries used in electric bicycles in China. *Journal of Cleaner Production*, 108, 1149–1156. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.026>
- Secretaría de Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca. (2000). NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de La Federación*, 5–29.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2012). NOM-085-SEMARNAT-2011, Contaminación atmosférica-Niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición. *Diario Oficial de La Federación*.
<http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/6630/1/nom-047-semarnat-2014.pdf>
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2015). NOM-166-SEMARNAT-2014, Control de emisiones atmosféricas en la fundición secundaria de plomo. *Diario Oficial de La Federación*, 1–7.

- Settelein, J., Lorrmann, H., & SEXTL, G. (2017). Evaluating the lead affinity of graphite additives in lead-acid batteries by electrochemical deposition. *Electrochimica Acta*, 233, 173–180.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.034>
- Singh, J., & Ordoñez, I. (2016). Resource recovery from post-consumer waste: important lessons for the upcoming circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 134(2015), 342–353. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.020>
- Soares, A. R., & Nascentes, C. C. (2013). Development of a simple method for the determination of lead in lipstick using alkaline solubilization and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 105, 272–277.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.021>
- Su, X., Ma, L., Wang, C., Lin, K., & Lin, M. (2017). Consumers' intention to purchase remanufactured electronic products: An empirical study in China. *14th International Conference on Services Systems and Services Management, ICSSSM 2017 - Proceedings*, 71471118, 1–6.
<https://doi.org/10.1109/ICSSSM.2017.7996179>
- Sullivan, J. L., & Gaines, L. (2012). Status of life cycle inventories for batteries. *Energy Conversion and Management*, 58, 134–148.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.01.001>
- Tariq, M., Maswood, A. I., Gajanayake, C. J., & Gupta, A. K. (2017). Aircraft batteries: Current trend towards more electric aircraft. *IET Electrical Systems in Transportation*, 7(2), 93–103. <https://doi.org/10.1049/iet-est.2016.0019>
- Tian, X., Gong, Y., Wu, Y., Agyeiwaa, A., & Zuo, T. (2014). Management of used lead acid battery in China: Secondary lead industry progress, policies and problems. *Resources, Conservation and Recycling*, 93, 75–84.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.10.008>
- Tibet, Y., & Çoruh, S. (2017). Immobilisation and leaching performance of lead-acid batteries smelting slag using natural and waste materials. *Global Nest Journal*, 19(4), 562–573. <https://doi.org/10.30955/gnj.002393>
- Ting, Y., Mien, H., Feng, W., Low, J., & Choong, S. (2012). Improving E-waste

- Recovery with Energy Efficiency Information of Products. *Singapore Institute of Manufacturing Technology, National University of Singapore*, 1–6.
- Toshiba Corporation. (2019). *Toshiba logra la mayor eficiencia de conversión del mundo en minicódulos de células solares de perovskita basados en película de 5 cm x 5 cm – La tecnología reducirá los costos y aumentará la eficiencia de los módulos de células solares flexibles que se p. Nota 7, 2018–2020.*
- Tsoufias, G. T., Pappis, C. P., & Minner, S. (2002). An environmental analysis of the reverse supply chain of SLI batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 36, 135–154. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00016-2)
- Tye, H. (2004). Application of statistical “design of experiments” methods in drug discovery. *Drug Discovery Today*, 9(11), 485–491. [https://doi.org/10.1016/S1359-6446\(04\)03086-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6446(04)03086-7)
- UAQ. (2019). Misión. *Universidad Autónoma de Querétaro*, 1. <https://www.uaq.mx/index.php/conocenos/sobre-la/mision>
- UNEP, PACE, ITU, ILO, UNIDO, UNU, Unitar, WBSCD, & WEF. (2019). *A New Circular Vision for Electronics Time for a Global Reboot. January, 24.* www.weforum.org
- Valdiviezo, J., Lapo, B., Fernandez, L., Carrera, P., Carchi, T., & Muñoz, G. (2017). Validación de método electroanalítico para determinación in-situ de cadmio y plomo en agua potable. *Cumbres*, 3(1), 47–53. <http://investigacion.utmachala.edu.ec/revistas/index.php/Cumbres/article/view/82/52>
- Veesam, H., & Rani, P. (2013). Full factorial design in formulation of lamotrigine suspension using locust bean gum. *International Journal Chemical Science*, 11(2), 751–760.
- Villa, L. C., & Agudelo, W. S. (2018). *Estudio termodinámico de la lixiviación de plomo reciclado con citrato de sodio . Thermodynamic study of the leaching of recycled lead with sodium citrate . 9(2), 119–126.*
- Vu, D. H., Muttaqi, K. M., & Agalgaonkar, A. P. (2015). A variance inflation factor and backward elimination based robust regression model for forecasting

- monthly electricity demand using climatic variables. *Applied Energy*, 140, 385–394. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.011>
- Vyas, M., Jain, M., Pareek, K., & Garg, A. (2019). Multivariate optimization for maximum capacity of lead acid battery through Taguchi method. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 148, 106904. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.106904>
- Yu, J., Yang, J., Jiang, Z., Zhang, H., & Wang, Y. (2020). Energy based sustainability evaluation of spent lead acid batteries recycling. *Journal of Cleaner Production*, 250(xxxx), 119467. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119467>
- Yu, Y., Song, Y., & Mao, J. (2019). Quantitative analysis of the material, energy and value flows of a lead-acid battery system and its external performance. *Science of the Total Environment*, 688, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.169>
- Zhang, M., & Fu, Y. (2015). Community recycling models for remanufacturing system. *Proceedings of the 2015 27th Chinese Control and Decision Conference, CCDC 2015, 2012*, 3920–3924. <https://doi.org/10.1109/CCDC.2015.7162608>
- Zhang, W., Yang, J., Wu, X., Hu, Y., Yu, W., Wang, J., Dong, J., Li, M., Liang, S., Hu, J., & Kumar, R. V. (2016). A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, 108–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.046>
- Zou, C., Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Wik, T., & Pecht, M. (2018). A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 390(March), 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.033>

IX. Anexos

Anexo 1. Consideraciones éticas

Todas las actividades de investigación realizadas en el proyecto se realizarán bajo el marco preventivo de la reglamentación o normatividad aplicable. Para el cuidado del experimentador se utilizará el equipo de protección adecuado. Durante la adquisición, manipulación, almacenamiento, transporte y confinación de las baterías y sus desechos se operará bajo la NOM-166-SEMARNAT-2014, el Manual de manejo de acumuladores usados de plomo-ácido y bajo el Manual de Manejo ambientalmente adecuado de baterías de plomo-ácido usadas en América del Norte (acopio, transporte y almacenamiento y embalaje adecuado para su transporte). Además, se seguirá el Reglamento Interno de Seguridad para los Laboratorios de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro.

El equipo de protección de personal que se utilizará se compone de botas industriales, bata, lentes de seguridad y guantes resistentes a material corrosivo.

La manipulación de las baterías se realizará de acuerdo con lo establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-166-SEMARNAT-2014 sobre el Control de emisiones atmosféricas en la fundición secundaria de plomo. Lo aplicable al trabajo de investigación es el numeral 5.5, registro en bitácora de los procesos del numeral 5.6 Etapa de separación de partes y componentes de BPAU y 5.7 Etapa de fundición, afinación o refinación.

En el numeral 5.6 se pide el registro de lo siguiente en una bitácora:

- a) Identificación de la etapa del proceso
- b) Fecha
- c) Turno de trabajo
- d) Cantidad de BPAU que ingresan al proceso, expresada en kilogramos por turno
- e) Cantidad de polipropileno separado, expresada en kilogramos por turno

En el numeral 5.7 se pide se registre en bitácora lo siguiente:

- a) Identificación de la etapa del proceso
- b) Tipo de fundición (por lote o continua)
- c) Fecha
- d) Turno de trabajo

- e) Cantidad de materia prima alimentada, expresada en kilogramos por turno
- f) Producción por turno
- g) Reporte de paro del equipo, causado por falla o mantenimiento

En el ejercicio de investigación del proyecto, la cantidad de plomo emitida por calentamiento será inferior a las cantidades señaladas en la Tabla 1. Límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera, aplicables a la fundición secundaria, del numeral 5.12 de la norma. Las emisiones serán menores a 14 mg/m³. por lo que únicamente tendremos que hacer el registro de movimientos en bitácora.

De los desechos

Todos los desechos serán llevados al centro de disposición final ubicado Art. 123 Constitucional 49, Casa Blanca, 76030 Santiago de Querétaro, Qro., en un lapso no mayor a un mes.

De los manuales

Se seguirá lo establecido en el Manual de manejo de acumuladores usados de plomo-ácido propuesto por Enerya, empresa fabricante de baterías GONHER. Además, se considerará lo establecido en el Reglamento Interno de Seguridad para los Laboratorios de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro. También se cumplirá con lo propuesto en el Manual de Manejo ambientalmente adecuado de baterías de plomo-ácido usadas en América del Norte, elaborado por la Comisión para la Cooperación Ambiental. Lo aplicado se lista a continuación.

- A.** Pasos previos al reciclaje: acopio, transporte y almacenamiento de baterías de plomo-ácido usadas (BPAU). Almacenamiento temporal de BPAU en centros de acopio.

Es necesario almacenar adecuadamente las BPAU para evitar descargas accidentales en el medio ambiente. Las siguientes son medidas que se consideran

prácticas que deberán seguirse en toda instalación de almacenamiento temporal de BPAU.

- Inspección: Todas las BPAU que ingresen a la planta se someterán a inspección para cerciorarse de que no estén dañadas ni presenten fuga.
- Área de almacenamiento cubierta: Las BPAU deberán almacenarse en un sitio al resguardo de cualquier tipo de precipitación (por ejemplo, lluvia, rocío o neblina) y otras fuentes de humedad.
- Lejos de fuentes de calor: Las BPAU deberán almacenarse lejos de cualquier fuente de calor, como calderas, hornos o conductos de gases de escape.
- Base impermeable y resistente a ácidos: Cuando el almacenamiento implique periodos prolongados (de más de 60 o 90 días), las BPAU deberán almacenarse sobre una plataforma impermeable de concreto u otro material de base resistente a ácidos que tenga bordillo u otro tipo de medida de contención en caso de derrame, como canaletas y fosa de retención. Para hacerlo resistente a ácidos basta con tratar el concreto nuevo con un sellador para concreto y luego aplicarle un recubrimiento que contenga dos partes de resina epóxica. En caso de que el concreto pertenezca a un piso preexistente, esa capa deberá retirarse o someterse a un chorro de arena para dejar el concreto limpio y al descubierto. Cualquier posible grieta o agujero deberá rellenarse y luego aplanarse, para posteriormente aplicar un sellador y recubrimiento epóxico. El perímetro del área de acopio deberá corresponder a un bordillo que evitará fugas fuera de este punto.
- Sistema eficaz de recolección de esorrentías: El sitio de almacenamiento deberá diseñarse de tal modo que las esorrentías se capten en un recolector (sumidero de recolección hacia donde drenen agua y otros líquidos y luego se recolecten) para evitar descargas imprevistas.
- Buena ventilación: Si se trata de un área cerrada, el lugar de almacenamiento de BPAU deberá contar con un sistema de extracción de humo o permitir la circulación frecuente de aire a fin de controlar las

emisiones y evitar la exposición y los riesgos químicos en el lugar de trabajo.

B. Embalaje adecuado de las baterías de plomo-ácido usadas en preparación para su transporte

- Antes de empacar, lleve a cabo una inspección de las baterías para asegurarse de que no estén dañadas). Esta acción deberá efectuarse con equipo de protección personal adecuado.
- Se sellarán todos los orificios de las baterías o asegúrese de que los tapones de ventilación estén puestos. Cuando falten tapones, deberán sustituirse; si el reemplazo no es posible, los orificios deberán sellarse con espuma. Las fugas de ácido que ocurren a través de los orificios de ventilación también pueden prevenirse si se apilan las baterías en posición vertical, aunque no deberán apilarse más de tres baterías, a fin de minimizar el riesgo de inestabilidad.
- Las baterías dañadas que no presenten fugas visibles de la solución electrolítica deberán colocarse en bolsas de polietileno resistentes (con un grosor de cuando menos 6 milésimas de pulgada), sellarse adecuadamente con cinta de plástico y depositarse al centro de la capa superior.
- Los pesos de plomo (o contrapesos) para rueda deberán colocarse en un cubo de plástico y taparse. Este cubo deberá colocarse en la parte hacia el centro de la capa superior y las asas deberán asegurarse para evitar que entren en contacto con las terminales de las baterías
- Si es posible, apile las baterías de plomo-ácido usadas (BPAU) devueltas utilizando la tarima incluida en el nuevo embarque. Las tarimas utilizadas para el transporte de baterías deberán satisfacer los siguientes requisitos mínimos: El tamaño máximo de la tarima debe ser de 48" x 44" (122 cm x 112 cm) o 48" x 40" (122 cm x 102 cm). Las tarimas deberán ser lo suficientemente firmes y durables como para soportar el peso de la carga de baterías.

- Se recomienda colocar cartón grueso corrugado o una cantidad suficiente de cartón (varias hojas, si es necesario) entre una capa y otra, incluida la de hasta arriba, con el propósito de evitar posibles perforaciones y cortocircuitos de las baterías en la capa superior. Coloque una hoja de cartón encima de la tarima.
- A excepción de las celdas estacionarias no derramables, mantenga las baterías en posición vertical todo el tiempo. No incline las baterías hacia un lado ni las ponga de cabeza o las deje caer, y colóquelas cuidadosamente sobre las tarimas en el área designada para su almacenamiento
- Para evitar cortocircuitos, las terminales deberán protegerse con tapones o cintas no conductoras, u otro tipo de material aislante.
- Las baterías con terminales a un costado deberán apilarse de tal forma que los postes queden apartados uno de otro. Para evitar cortocircuitos, nunca deberán tocarse entre sí las terminales.
- Las terminales de la parte superior deben colocarse hacia afuera de la tarima, de tal manera que la capa superior se incline hacia el centro. Asegúrese de que en ninguna batería sobresalga el cartón corrugado o las hojas de cartón.
- Las baterías con terminales de perno deberán colocarse en la capa superior. Si esto no es posible, entre una capa y otra de baterías deberán colocarse láminas de cartón adicionales para así evitar perforaciones. Esta medida también es importante cuando se forman pilas de tres niveles.
- Cubra con cartón la última capa de BPAU de tal forma que las unidades de carga puedan apilarse una encima de otra
- Verifique que la altura total del embalaje no sea mayor que 1.5 veces el ancho de la carga de baterías.
- Ya montada sobre la tarima, la carga deberá envolverse con película retráctil de plástico lo más ajustadamente posible para evitar cualquier tipo de movimiento —horizontal o vertical— durante el proceso de carga, transporte y descarga.

Descargas de aguas residuales

El proyecto de modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Esta norma establece que el agua desechada no debe contener como promedio diario más de 0.4 mL/L de plomo. Además, para los fines aplicables al trabajo de experimentación, el agua desechada tendrá un índice de pH entre 6.5 y 8.5 y a una temperatura no mayor a 35°C para que no cause afectaciones ambientales (Secretaría de Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca, 2000).

Emisiones a la atmosfera

Norma Oficial Mexicana NOM-026-SSA1-1993 denominada "Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población" menciona que la concentración de plomo, como contaminante atmosférico, no debe rebasar el valor permisible de 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio aritmético en un periodo de tres meses, como protección a la salud de la población susceptible.

El método de medición de las posibles emisiones atmosféricas causadas en el ejercicio de la experimentación estará regulado por Norma Oficial Mexicana NOM-085-SEMARNAT-2011, "Contaminación atmosférica- Niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición". La norma, en su numeral 6.1 describe los métodos de prueba para la verificación de concentración de partículas contaminantes. La Tabla 3 de la misma norma, expresa que el método y frecuencia de medición para la verificación del cumplimiento se realiza conforme a la capacidad térmica nominal del equipo (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2012). En el caso de que el equipo a utilizar

durante la experimentación alcance un valor mayor a 530 GJ/h se debe realizar una evaluación semestral, en el caso de que el equipo tenga un índice menor, las mediciones se deben realizar anualmente.

Anexo 2. Código en R para el diseño experimental optimizado.

1. Declaración de las variables y los niveles

```
library(DoE.base)
varf <- list( marca=c("A","B","C"),
t=c(2014,2016,2018),
tdig=c(15,30,45),
tbi=c(5,7,9) )
```

2. Creación del diseño factorial completo

```
tf <- fac.design(factor.names = varf, randomize = F, replications = 3)
```

3. Generación del plan experimental optimizado

```
library(AlgDesign)
doe <- optFederov(data = tf)
doe -> runs
runs
> runs
$D
[1] 0.2905281
$A
[1] 4.756657
$Ge
[1] 0.74
```

\$Dea

[1] 0.703

\$design

marca t tdig prop Blocks

11	B 14	30	12	.1
18	C 18	30	12	.1
28	A 14	15	25	.1
51	C 16	45	25	.1
59	B 16	15	37	.1
88	A 18	15	12	.2
103	A 16	45	12	.2
120	C 14	30	25	.2
122	B 16	30	25	.2
138	C 14	15	37	.2
161	B 18	45	37	.2
168	C 16	15	12	.3
182	B 14	45	12	.3
197	B 18	15	25	.3
229	A 16	30	37	.3
241	A 18	45	37	.3

\$rows

[1] 11 18 28 51 59 88 103 120 122 138 161 168 182 197 229 241

Nota: Al no obtener el D-optimal deseado, se creó un bucle para la ejecución del código 1000 veces y aumentado el número de corridas de 16 a 18.

```

for ( df in 1:1000) {
  varf <- list( marca=c("A","B","C"), t=c(2014,2016,2018), tdig=c(
15,30,45), tbi=c(5,7,9) )
  tf <- fac.design(factor.names = varf, randomize = F, replication
s = 3)
  doe <- optFederov(data = tf, nTrials = 18)
  print (doe)
  if (doe$Dea > 0.9) {
    doe -> runsf
    break
  }
}
> runsf
$D
[1] 0.3016505
$A
[1] 4.272727
$Ge
[1] 1
$Dea
[1] 1
$design
  marca      t  tdig  tbi Blocks
9      C 2018   15   5     .1
17     B 2018   30   5     .1
40     A 2016   30   7     .1
47     B 2014   45   7     .1
58     A 2016   15   9     .1
75     C 2014   45   9     .1
91     A 2014   30   5     .2
104    B 2016   45   5     .2
114    C 2016   15   7     .2
133    A 2018   45   7     .2
137    B 2014   15   9     .2
153    C 2018   30   9     .2
163    A 2014   15   5     .3
186    C 2016   45   5     .3
197    B 2018   15   7     .3
201    C 2014   30   7     .3
230    B 2016   30   9     .3
241    A 2018   45   9     .3
$rows

```

```
[1] 9 17 40 47 58 75 91 104 114 133 137 153 163 186 197 201 230 241
```

4. Generación del plan experimental optimizado

Introducción de los resultados a la tabla experimental

```
results2= c(52.2139,44.0341,39.9020,31.6893,79.7471,33.4498,36.7527,33.9491,37.7253,31.4753,56.4725,26.4709,45.3833,42.6005,40.7874,41.7994,52.5512,28.8584)
```

5. Cálculo de las medidas de tendencia central y normalidad

```
#Resumen
```

```
library(summarytools)
```

```
resumen <- descr(results2, stats = c("mean", "sd",  
                                     "skewness","kurtosis"),  
transpose = TRUE, headings = FALSE)
```

```
resumen
```

```
summary(results2)
```

```
#Prueba de normalidad
```

```
shapiro.test(results2)
```

```
#Gráfica de distribución
```

```
hist(results2)
```

```
#Análisis de capacidad
```

```
library(SixSigma)
```

```
ss.study.ca(xST = results2, LSL = 0.40, USL = 80,  
            Target = 0.60)
```

6. Análisis de la varianza

```
#Gráfica de efectos principales
```

```
plot.design(runsf$design,results2)
```

```
#Gráfica de distribución seminormal
```

```
halfnormal(results2, alpha = .01)
```

```
#Análisis de varianza con efectos principales e interacciones  
dobles y triples
```

```
#Creación y evaluación del modelo con interacciones triples
```

```
mod3 <-  
lm(qPb~marca+t+tdig+tbi+marca*t+marca*tdig+marca*tbi+t*tdig+t*tbi+  
tdig*tbi+marca*t*tdig+marca*t*tbi+t*tdig*tbi,runsf$design)  
anova(mod3)  
summary(mod3)
```

7. Evaluación de modelos

```
#Creación y evaluación del modelo con interacciones dobles
```

```
mod2 <-  
lm(qPb~marca+t+tdig+tbi+marca*t+marca*tdig+marca*tbi+t*tdig+t*tbi+  
tdig*tbi,runsf$design)  
mod2  
anova(mod2)  
summary(mod2)
```

```
#Creación del modelo con factores
```

```
anC <- lm(qPb~marca+t+tdig+tbi,runsf$design)  
anC  
anova(anC)  
summary(anC)  
predict(anC)
```

```
#Efecto del modelo
```

```
library(effects)  
efecto2 <- allEffects(anC)  
efecto2  
plot(efecto2)
```

```
efecto3 <- allEffects(anC2)
```

```
efecto3
```

```
plot(efecto3)
```

```
efecto4 <-allEffects(anc5)
```

```
efecto4
```

```
plot(efecto4)
```

```
#Residuales del modelo
```

```
plot(anc5, 1)
```

8. Análisis de supuestos del modelo

#1. Supuesto de linealidad

```
plot(anc5,1)
```

#2. Supuesto de normalidad de residuos

```
plot(anc5,2)
```

No se registraron residuos dado que encajó el modelo con qPb real
También se aplicó un test de normalidad a los residuos del modelo

```
shapiro.test(anc5$residuals)
```

#3. Homocedasticidad de residuos

```
plot(anc5, 3)
```

Test Breusch Pagan, p valor debe ser menor 0.05 para ser homo

```
library(car)
```

```
ncvTest(anc5)
```

```
library(lmtest)
```

```
bptest(anc5)
```

#4. Ausencia de multicolinealidad

```
#test VIF
```

```
library(DescTools)
```

```
VIF(anc5)
```

Genera error en VIF por variable, dummy, "especifica alias"

```
VIF(anc5)
alias( lm(anc5) )
```

```
#5. valores influyentes
plot(anc5,4)
influence.measures(anc5)
influencePlot(anc5)
```

```
#Mejoramiento automático del modelo a través de Stepwise Selection
modelo <- step(
  object      = lm(qPb~marca+t+tdig+tbi,runsf$design),
  direction  = "forward",
  scope      = list(upper = ~., lower = ~1),
  trace      = FALSE
)
summary(modelo)
```