

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA FORMULACIÓN
DEL EXPANSOR EN LA RECARGABILIDAD DE BATERÍAS
AUTOMOTRICES.**

**Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Echenique C., Jesús R
Para optar al título
de Ingeniero Químico.**

Caracas, 2008.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA FORMULACIÓN
DEL EXPANSOR EN LA RECARGABILIDAD DE BATERÍAS
AUTOMOTRICES.**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Msc. Francisco Yánez.

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Ysmel Sierra.

**Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Echenique C., Jesús R
Para optar al título
de Ingeniero Químico.**

Caracas, 2008.

Caracas, Noviembre 2008

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller, titulado:

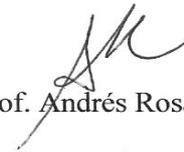
“Evaluación de la influencia de la formulación del expansor en la recargabilidad de baterías automotrices”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.



Prof. María Rodríguez

Jurado



Prof. Andrés Rosales

Jurado



Prof. Francisco Yáñez

Tutor Académico



Ing. Ysmel Sierra

Tutor Industrial

AGRADECIMIENTOS

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela por ser la institución que me formó como profesional y ser ese lugar de donde me puedo llevar los mejores recuerdos de mi vida.

A Francisco Yáñez por ser una persona consecuente y constante en toda la trayectoria de mi trabajo especial de grado, por estar pendiente de todos los detalles y por guiarme en mi carrera profesional.

A Ysmel Sierra por ser la principal figura la cual me dio la oportunidad y me abrió las puertas para ejercer mi carrera profesional. Gracias de verdad por confiar en mí y por todo el apoyo que desde el principio hasta el final tuve de tu parte, te deseo todo lo mejor. Fue un placer haber trabajado contigo.

A mi adorada e inigualable madre, Beatriz Calzadilla lo que pueda decir en estas líneas es poco para todo lo que puedo expresar por ti, de verdad gracias por ser la persona que ha cuidado de mi vida en todos los ámbitos y por ese gran apoyo incondicional que siempre percibo de tu parte, hoy todo te lo debo a ti. Te amo mamá.

A todos mis hermanos que de una u otra manera me facilitaron el camino para llegar hasta donde estoy, los llevo en mi corazón y les deseo todo lo mejor, este éxito también es de ustedes, los quiero.

A Kelly Ortegano por ser esa persona que desde el inicio de mi carrera me dio todo el apoyo incondicional y ha estado conmigo en las buenas y en las malas. Gracias por ser siempre la solución a mis problemas y ser mi compañera. TE AMO.

A Jean Carlos Castillo y Sergio Morais, por ser dos amigos incondicionales y por siempre haber obtenido su máximo apoyo, muchos de mis logros se los debo a ustedes, de verdad fue un placer haber estudiado con ustedes, los aprecio mucho.

A Nacho, Carlitos, el Cocho, Toto, Rey, Lili, Ronny, Nora, Cristi, Bianca, Karen, Albania, Andru, Albert, Mon, Bambi, Chico, Iralis y todos mis demás compañeros de clases disculpen por los que no nombre pero igual fueron todos piezas fundamentales en mi vida y crecimiento profesional, nunca los olvidaré.

AGRADECIMIENTOS

A todos los muchachos del Laboratorio de Calidad de Acumuladores Titán por todo el apoyo que siempre tuve de ustedes y por darme los conocimientos para poder elaborar mi trabajo de grado.

A Dios por sobre todas las cosas por darme el don del entendimiento y siempre llenarme de salud, gracias por todas las cosas que me has dado.

Echenique C., Jesús R

**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA FORMULACIÓN
DEL EXPANSOR EN LA RECARGABILIDAD DE BATERÍAS
AUTOMOTRICES**

**Tutor Académico: Prof. Francisco Yáñez. Tutor Industrial: Ing. Ysmel Sierra
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
Año 2008, 86 p.**

Palabras Claves: Baterías de plomo, Capacidad de Reserva, Aceptación de Carga, Ciclos SAE.

Resumen. Los acumuladores de plomo ácido son los dispositivos de almacenamiento de energía más usado en el mundo, gracias a su alta eficiencia y durabilidad. Para optimizar su recargabilidad se implementaron modificaciones en uno de sus componentes para evaluar la influencia en este parámetro. El componente evaluado fue el expansor compuesto por Negro de Humo, Sulfato de Bario y Vanisperse. Su función es mantener la porosidad en las placas negativas con el fin de darle un mejor funcionamiento y por ende prolongar la vida útil de la batería. Para ello se formularon 5 combinaciones de expansor con nuevos ingredientes y mediante ensayos de laboratorio tales como: Capacidad de Reserva, Aceptación de Carga y Ciclos SAE se logró obtener un perfil mejorado en comparación con el expansor usado actualmente, ya que cada uno de los ensayos simulaban condiciones de trabajo extremas. Mediante la implementación de un diseño de experimento monofactorial, se determinó que el expansor más óptimo fue el C el cual está conformado por Negro de Humo Degussa, Vanisperse HT y Sulfato de Bario Blanckfice, siendo el Vanisperse HT el componente de mayor influencia ya que es el que varía con respecto al actual, el cual obtuvo el segundo mejor comportamiento. Por otro lado, se comprobó estadísticamente que la influencia de la formulación del expansor si tiene efecto en los ensayos de Aceptación de Carga mientras que en los Ciclos SAE no. Se recomienda realizar un diseño de experimento multifactorial para determinar las interacciones con las combinaciones restantes al mismo tiempo que se varíe la composición del expansor.

TABLA DE CONTENIDOS.

LISTA DE SIMBOLOS.....	ix
INDICE DE TABLAS.....	x
INDICE DE FIGURAS.....	xi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	
I.1 .- <i>Planteamiento del Problema</i>	3
I.2 .- <i>Objetivos</i>	5
I.2.1.- <i>Objetivo General</i>	5
I.2.2.- <i>Objetivos Específicos</i>	5
CAPITULO II FUNDAMENTO TEÓRICO	
II.1.- <i>La Electroquímica</i>	7
II.2.- <i>La Batería de Plomo Ácido</i>	10
II.3.- <i>Manufactura de Baterías de Plomo Ácido</i>	16
II.4.- <i>Ensayos a las Baterías Automotrices</i>	35
II.5.- <i>Diseño de Experimentos</i>	38
CAPITULO III METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.	
III.1.- <i>Procedimiento Experimental</i>	45
III.2.- <i>Plan de Experiencias</i>	49
CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	
IV.1.- <i>Resultados Eléctricos de las Baterías Ensayadas</i>	53
IV.2.- <i>Análisis del componente del expansor más influyente en la evaluación de la Recargabilidad</i>	75

TABLA DE CONTENIDOS

<i>IV.3.- Validación Estadística de los Resultados (ANOVA).....</i>	<i>78</i>
CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	
<i>V.1.-Conclusiones.....</i>	<i>83</i>
<i>V.2.- Recomendaciones.....</i>	<i>85</i>
<i>Referencias Bibliográficas.....</i>	<i>86</i>

LISTA DE SÍMBOLOS.

A:	Peso de la placa seca (g).
AA:	Absorción de ácido (mg/g).
a_i :	Actividad del componente i.
AM:	Masa del material activo (g)
DA:	Densidad aparente del óxido de plomo (g/in ³)
NP:	Número de placas por celda
Pc:	Peso del cubo del equipo de Scott (g).
R:	Constante de los gases (8.3413 J/K* mol).
T:	Temperatura (°C).
V:	Volumen (ml).
ρ :	Porosidad.
α, β :	Fases cristalinas.
SST:	Suma de cuadrados debido al tratamiento.
SSE	Suma de cuadrados del error.
SSt:	Suma de cuadrados total.
k:	Número de tratamientos.
n:	Muestra total para el análisis.
Fc:	Estadístico F calculado.
Ft:	Estadístico F tabulado.
Ui:	Varianza del tratamiento i.
Ho:	Hipótesis Nula.

ÍNDICE DE TABLAS.

<i>Tabla N°1.- Tipos de Acumuladores de Plomo Ácido.....</i>	<i>12</i>
<i>Tabla N°2.- Valores típicos de densidad de la pasta para Baterías de diferentes aplicaciones.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabla N° 3. Variaciones de Expansor para fabricación de las Batería.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla N° 4.- Matriz de Experimentos.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla N° 5.- Tipos de Ensayos por lotes de Baterías.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla N° 6.- Valores iniciales de capacidad de Reserva de las 30 baterías.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla N° 7.- Valores finales de capacidad de Reserva de las 30 baterías.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla N° 8.- Valores de capacidad de reserva del lote 4.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla N° 9.- Temperatura y Densidad antes del ensayo del lote 4.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla N° 10.- Ensayos de Ciclos SAEJ240 lote 1.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabla N° 11.- Ensayos de Ciclos SAEJ240 lote 2.....</i>	<i>70</i>
<i>Tabla N° 12.- Costos de Componentes del Expansor.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabla N° 13.- Costos de Expansores Formulados.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla N° 14.- Matriz de Selección del Mejor Expansor.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla N° 15.- Valores de Aceptación de Carga de las 12 baterías ensayadas.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabla N° 16.- Valores Críticos de la Distribución F para un Nivel de Significancia del 5%.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabla N° 17.- Tabla ANOVA teórica.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabla N° 18.- Tabla ANOVA Experimental de Aceptación de Carga.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabla N° 19.- Valores promedios de los voltajes finales de rendimiento en el arranque de las 12 baterías ensayadas en Ciclos SAE.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabla N° 20.- Tabla ANOVA Experimental de Ciclos SAE.....</i>	<i>82</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1.- La batería de plomo ácido.....13

Figura N°2.- Etapas de la reacción en las baterías de plomo ácido.....15

*Figura N°3.- Diagrama de flujo del proceso de producción de baterías
automotrices.....19*

Figura N°4.- Proceso de obtención del Negro de Humo.....21

Figura N°5.- Función del Negro de Humo..... 21

Figura N°6.- Aceptación de Carga de Baterías con expansor actual A.....57

Figura N°6.- Aceptación de Carga de Baterías con expansor B.....58

Figura N°7.- Aceptación de Carga de Baterías con expansor C.....59

Figura N°8.- Aceptación de Carga de Baterías con expansor D.....60

Figura N°9.- Aceptación de Carga de Baterías con expansor E.....61

Figura N°10.- Aceptación de Carga de Baterías con expansor F.....61

Figura N°11.- Aceptación de Carga final promedio.....66

Figura N°12.- Voltajes Finales en Rendimiento del Arranque (Ciclos SAE).....71

Figura N°13.- Ensayos de Ciclos SAE (factor de recargabilidad).....73

INTRODUCCIÓN

Los acumuladores plomo – ácido constituyen el reservorio de energía mejor conocido y más utilizado en el mundo, gracias a las propiedades físicas y químicas que lo caracterizan como un producto de alta eficiencia y durabilidad a precios económicos. Estos están dirigidos hacia dos aplicaciones principales: automotriz e industrial.

La batería plomo ácido de uso automotriz, normalmente es empleada para alimentar la instalación eléctrica del vehículo. Esta consiste, en dos o más placas, una positiva y otra negativa, sumergidas en una solución electrolítica de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en agua destilada. El material activo de la placa positiva está compuesto por dióxido de plomo (PbO_2), y el de la placa negativa exclusivamente por plomo puro (Pb). A causa de la acción química que la solución electrolítica desarrolla en los contactos del material activo, se genera una corriente eléctrica.

Las placas eléctricas de un acumulador de plomo están constituidas por rejillas de una aleación de plomo (generalmente con antimonio o calcio), sobre las cuales se depositan los materiales activos de la batería. Entre cada pareja de placas se interpone un separador, inalterable por el ácido, que impide el contacto, y todo el sistema se sumerge, como hemos visto, en el electrolito, solución de ácido sulfúrico en agua destilada. Los elementos (celdas) están conectados en serie mediante un conector de plomo para formar una batería (una batería automotriz está formada generalmente por seis celdas), el voltaje para una celda ha sido estandarizado en 2V/celda. Todo el conjunto está montado en un recipiente o caja de un material plástico, recipiente que no puede ser metálico pues sería atacado por la solución electrolítica.

Los materiales que se escogen para la fabricación e instalación de las baterías son factores determinantes en la actuación de las mismas, ya que deben presentar características de extensa durabilidad para lo cual se requiere que sean buenos conductores de electricidad y calor, en el caso de los elementos de transmisión de energía, y buenos aislantes en el caso de la protección del conjunto.

Debido a exigencias del mercado competitivo en el cual la empresa se encuentra, y como parte del mejoramiento continuo del aseguramiento de la calidad de la misma, se hace necesaria una revisión de los componentes de las baterías automotrices. El componente estudiado en este trabajo de investigación es el expansor, aditivo de color negro compuesto por Sulfato de Bario, Negro de Humo y Lignosulfato de Sodio, agregado a la pasta para la producción de placas negativas cuya finalidad es prevenir la contracción y solidificación del plomo esponjoso y la consecuente pérdida de capacidad y vida de la batería, manteniendo la estructura esponjosa de dicha placa en el tiempo. Todas las baterías hechas con la cantidad apropiada de expansor en las placas negativas muestran un mejor servicio de vida y un mayor flujo de descarga a cualquier temperatura.

Durante las evaluaciones de calidad del producto en la empresa, se han encontrado variaciones significativas en los parámetros eléctricos (Capacidad de Reserva, Rendimiento en el Arranque, etc) y se quiere evaluar como se ve afectada la recargabilidad del producto al modificar la formulación del expansor cambiando mediante un modelo experimental sus componentes.

Para evaluar la recargabilidad del producto al modificar la formulación del expansor, se hace necesario llevar a cabo una serie de ensayos de laboratorio que permitan obtener resultados concretos acerca el comportamiento de estos nuevos componentes. Los ensayos realizados a las baterías son Capacidad de Reserva, Aceptación de Carga y Ciclos SAE. Con cada uno de estos ensayos se podrán obtener una gama de perfiles que permitirán determinar todos los aspectos referentes al tema de recargabilidad ya que los ensayos simulan condiciones de trabajo extremas de las baterías, donde se podrá evaluar el desempeño de cada uno de los expansores formulados y según los resultados obtenidos se tendrán conclusiones objetivas acerca de los mismos.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Las bases para la investigación son presentadas en esta sección: planteamiento del problema a resolver, el objetivo general y los objetivos específicos del trabajo.

I.1.- Planteamiento del Problema.

Para la fabricación de las baterías de plomo ácido o acumuladores de plomo, que se usan comúnmente en los automóviles, se utiliza el monóxido de plomo (PbO) como materia prima para formar el material activo de cada electrodo (el dióxido de plomo para el caso del electrodo positivo y el plomo puro esponjoso para el negativo) de la batería. Para producir el material activo de la batería, primero se debe mezclar el polvo de PbO con ácido sulfúrico y agua, para generar una pasta, compuesta principalmente por sulfatos básicos de plomo y plomo que no reaccionó, la cual se comprime sobre las rejillas de plomo que van a soportar el material activo.

Uno de los aditivos que utiliza dicha batería en la pasta para la placa negativa es el expansor. Este material consiste en una mezcla de tres componentes: Negro de Humo, Vanisperse (Lignosulfato de Sodio) y Sulfato de Bario. Su función es mantener la estructura esponjosa de dicha placa en el tiempo, garantizando así el correcto funcionamiento de la batería y por ende, un largo ciclo de vida. No se conoce ningún método analítico para evaluar el comportamiento del expansor en la placa, pero su desempeño se puede medir de manera indirecta mediante la evaluación de la eficiencia en la recarga de la batería a través de pruebas de Aceptación de Carga y Ciclos SAE (Society American Engineering). Como parte del proceso de mejoramiento continuo que lleva a cabo la empresa Acumuladores Titan C.A, se hace necesario la evaluación de nuevos componentes para el expansor, fabricados con tecnología más moderna, y a menores costos, por lo que es imprescindible la revisión a través de pruebas de laboratorio de estos nuevos productos, con el propósito de satisfacer a sus clientes y mantener un producto de alta calidad en el mercado. Con

este trabajo se determinará la variación en la recarga del producto (Batería 43 GR) al incorporar nuevos ingredientes en la formulación del expansor como inicio de un proyecto futuro que lleva a cabo la empresa para obtener un producto de alta calidad.

Cabe destacar que la batería 43-GR es un producto de amplio uso en gran variedad de vehículos a ello se debe su gran demanda. La empresa se encuentra en la obligación de mejorar y mantener la eficiencia del mismo, para ello se debe analizar sus distintos componentes y estudiar que variación de los mismos le proporciona a la batería una mejor recargabilidad y operabilidad.

I.2.- Objetivos.

I.2.1.- Objetivo General.

Determinar la variación en la recarga de un modelo de batería piloto, comúnmente llamada 43 GR al incorporar nuevos ingredientes en la formulación del expansor.

I.2.2.- Objetivos Específicos.

- ✓ Recopilar, analizar y conocer información detallada acerca del proceso de elaboración de las baterías automotrices.
- ✓ Fabricar las placas positivas y negativas para ensamblar las muestras de baterías automotrices modelo 43-GR para la experimentación.
- ✓ Desarrollar métodos de evaluación de expansores de manera indirecta a través de ensayos de recargabilidad.
- ✓ Desarrollar un ensayo de recargabilidad que simule la recarga del producto.
- ✓ Desarrollar un ensayo de recargabilidad que simule el comportamiento de este parámetro en la vida útil del producto.
- ✓ Determinar el comportamiento de la recargabilidad al cambiar alguno de los tres componentes en la mezcla del expansor y establecer diferencias con respecto al expansor actual.
- ✓ Establecer si el cambio en alguno de los componentes mejora significativamente la recargabilidad del producto.
- ✓ Determinar cual tipo de expansor le proporciona una mayor vida útil al producto, mediante la implementación de los Ciclos SAE.
- ✓ Comparar los expansores estudiados y determinar si vale la pena implementar su uso en los procesos productivos de la empresa.

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Objetivos de la Investigación

- ✓ Proponer variaciones de mezclas de expansor como continuación de esta investigación, según los resultados obtenidos en las pruebas de Ciclos SAE.

CAPITULO II**FUNDAMENTOS TEÓRICOS****II.1.- *La Electroquímica***

La electroquímica se ocupa del estudio de sistemas químicos en los cuales intervienen partículas cargadas eléctricamente. En ella se analizan los efectos químicos producidos por el paso de una corriente eléctrica a través de zonas de interface (como el límite entre un electrodo y una disolución), y viceversa: los efectos eléctricos producidos por el desplazamiento o transporte de iones a través de zonas limítrofes entre gases, líquidos o sólidos. La medida de la conductividad eléctrica de los líquidos proporciona información sobre el equilibrio de ionización y las propiedades de los iones. En los sólidos, estas medidas indican los estados de los electrones en las redes cristalinas y en los aislantes, semiconductores y conductores metálicos. La medida del voltaje (diferencia de potencial eléctrico) proporciona información sobre las concentraciones de las especies iónicas y sobre las fuerzas impulsoras de las reacciones que implican la ganancia o pérdida de electrones.

Se puede definir entonces la electroquímica como el estudio de los equilibrios y procesos que ocurren en disoluciones de partículas cargadas y en las fronteras entre dichas disoluciones y otras fases.

II.1.1.- Corriente Eléctrica y Movimiento de Iones.

La mayoría de los compuestos inorgánicos y algunos de los orgánicos se ionizan al fundirse o cuando se disuelven en agua u otros líquidos; es decir, sus moléculas se disocian en componentes cargados positiva y negativamente, que tienen la propiedad de conducir la corriente eléctrica. Si se coloca un par de electrodos en una disolución de un electrolito (o compuesto ionizable) y se conecta una fuente de corriente continua entre ellos, los iones positivos de la disolución se mueven hacia el electrodo negativo y los iones negativos hacia el positivo. Al llegar a los electrodos,

los iones pueden ganar o perder electrones y transformarse en átomos neutros o moléculas; la naturaleza de las reacciones del electrodo depende de la diferencia de potencial o voltaje aplicado.

La acción de una corriente sobre un electrolito puede entenderse con un ejemplo sencillo. Si el sulfato de cobre se disuelve en agua, se disocia en iones cobre positivos e iones sulfato negativos. Al aplicar una diferencia de potencial a los electrodos, los iones cobre se mueven hacia el electrodo negativo, se descargan, y se depositan en el electrodo como elemento cobre. Los iones sulfato, al descargarse en el electrodo positivo, son inestables y se combinan con el agua de la disolución formando ácido sulfúrico y oxígeno. Esta descomposición producida por una corriente eléctrica se llama electrólisis.

Para producir una corriente eléctrica a partir de una reacción química, es necesario tener un oxidante y un reductor. Las reacciones de este tipo pueden entenderse con un ejemplo, el funcionamiento de un tipo sencillo de pila (batería) electroquímica. Al colocar una varilla de zinc en una disolución diluida de ácido sulfúrico, el zinc, que es un reductor, se oxida fácilmente, pierde electrones y los iones zinc positivos se liberan en la disolución, mientras que los electrones libres se quedan en la varilla de zinc. Si se conecta la varilla por medio de un conductor a un electrodo de metal inerte colocado en la disolución de ácido sulfúrico, los electrones que están en este circuito fluirán hacia la disolución, donde serán atrapados por los iones hidrógeno positivos del ácido diluido. La combinación de iones y electrones produce gas hidrógeno, que aparece como burbujas en la superficie del electrodo. La reacción de la varilla de zinc y el ácido sulfúrico produce así una corriente en el circuito externo. Una pila electroquímica de este tipo se conoce como pila primaria o pila voltaica.

En el acumulador (conocido comúnmente como pila secundaria), se proporciona energía eléctrica desde una fuente exterior, que se almacena en forma de energía química. La reacción química de una pila secundaria es reversible, es decir, se produce en un sentido cuando se carga la pila, y en sentido opuesto cuando se descarga. Por ello, una pila secundaria puede descargarse una y otra vez.

II.1.2.- Celdas Galvánicas

Una celda galvánica es una combinación de dos electrodos y un electrolito que permite la producción de trabajo eléctrico utilizable. La corriente de una celda electroquímica es el resultado de una reacción química en la cual los electrones son recibidos en uno de los electrodos y liberados en el otro. La fuerza electromotriz de la celda, o la diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos, depende de la constante de equilibrio de la reacción química que tiene lugar en la celda, y de los coeficientes de actividad de los reactivos y de los productos.

El electrodo donde se realiza la oxidación es el ánodo y el electrodo en el que se verifica la reducción es el cátodo. De este modo, cuando una celda electroquímica se descarga espontáneamente, los electrones fluyen a través del circuito externo desde el ánodo hasta el cátodo.

La reacción puede invertirse aplicando un voltaje superior a la fuerza electromotriz reversible de la celda. Invirtiéndose entonces los procesos químicos de los electrodos. Siempre que una celda está funcionando como una batería de descarga, o como una celda electrolítica, “el ánodo” es el electrodo en el cual se produce la oxidación y los electrones son cedidos a ese electrodo, y el “cátodo” es el electrodo en el cual se produce la reducción y capta los electrones de uno de los reactivos en la solución.

II.2.- La Batería de plomo ácido.

El tipo de acumulador que se utiliza normalmente para alimentar la instalación eléctrica de un automóvil es la llamada batería de plomo ácido. Esta se compone de dos o más placas, una positiva y otra negativa, sumergidas en una solución electrolítica de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en agua destilada. El material activo de la placa positiva está compuesto por dióxido de plomo (PbO_2), y el de la placa negativa exclusivamente por plomo puro esponjoso (Pb). A causa de la acción química que la solución electrolítica desarrolla en los contactos del material activo, se genera una corriente eléctrica. De esta manera, cuando se acciona la llave de la puesta en marcha de un automóvil, no se hace otra cosa que cerrar el circuito eléctrico que conecta el borne positivo y el borne negativo de la batería, obteniéndose un paso de corriente que acciona un motor de arranque eléctrico, el cual se pone en rotación haciendo girar igualmente el cigüeñal conectado a los émbolos del motor de combustión; en consecuencia, el vehículo se pone en marcha.

En resumen, con estas operaciones se logra transformar una parte de la energía química almacenada en la batería, primero en energía eléctrica, y posteriormente en energía mecánica.

Un fenómeno parecido se produce cuando se acciona el interruptor de los innumerables aparatos que son alimentados por pilas o baterías. Cuando se agota la capacidad de una pila para suministrar energía eléctrica se desecha y se sustituye por una nueva. Este tipo de baterías no recargables son conocidas como baterías primarias. Sin embargo, existen otros tipos de baterías que si son recargables, de forma que, suministrándoles energía eléctrica es posible provocar, en sentido inverso, la sucesión de reacciones químicas que intervienen en la fase de descarga. Estas baterías se conocen como baterías secundarias o acumuladores. El tipo más difundido es el acumulador de plomo que se acaba de describir, que equipa prácticamente a todos los automóviles, y que además se emplea para la tracción de vehículos especiales, en submarinos, en ferrocarriles, en instalaciones fijas industriales, instalaciones telefónicas y de emergencia, etc.

II.2.1.- Tipos de Baterías de plomo ácido

Las baterías de plomo ácido son las más usadas en todo el mundo en la actualidad. Las aplicaciones varían desde baterías pequeñas selladas con una capacidad muy pequeña de amperios-horas (ah), hasta aplicaciones que consumen gran cantidad como submarinos por ejemplo; de manera muy global pueden ser clasificadas de la siguiente manera:

- a. *Baterías SLI (baterías de arranque)*: Son aquellas baterías empleadas en la combustión interna del motor y suministran potencia eléctrica cuando el motor no está operando (Bode, H.1977). La mayoría de las baterías Plomo-Ácido son fabricadas para este fin. En este trabajo de investigación, estas serán las baterías a estudiar debido a su gran uso y demanda en el mercado automotriz.
- b. *Baterías Estacionarias*: Usadas para aplicaciones en flotación (stanby). Son aquellas empleadas en sistemas de telecomunicaciones, sistemas de computadoras UPS, luces de emergencias, soportes de memoria y vías de ferrocarriles.
- c. *Baterías de Tracción*: este tipo de baterías proporcionan grandes corriente de descarga durante tiempos prolongados, recargándose durante tiempos moderados. Estas baterías son empleadas en montacargas, remolcadores, barredoras y plataformas elevadoras eléctricas (Machado, R. 2001).
- d. *Baterías para propósitos especiales*: son fabricadas selladas para su utilización en la industria aeronáutica, marina, submarina y milicia especial, entre muchas otras aplicaciones específicas. Son conocidas también bajo el nombre de baterías VRLA (Valve Regulated Lead Acid).

En la siguiente tabla se puede observar la diferenciación entre estos tipos de baterías:

Tabla N°1.- Tipos de Acumuladores de plomo ácido.

Características	Tipos de Baterías			
	<u>SLI</u> (arranque)	Estacionarias	Tracción	Especiales (VRLA)
Capacidad Nominal	Depende del modelo de la batería y viene expresada como la capacidad de reserva en minutos.	Depende del modelo de la batería y viene expresada como la capacidad de descarga en un régimen de 20 horas en amp-h.	Depende del modelo de la batería y viene expresada como la capacidad de descarga en un régimen de 20 horas en amp-h.	Depende del modelo de la batería y viene expresada como la capacidad de descarga en un régimen de 20 horas en amp-h.
Uso	Motores de combustión interna (Automóviles)	Sistemas de telecomunicaciones, luces de emergencias, soportes de memoria, etc.	Montacargas, remolcadores, barredoras, etc.	Industria aeronáutica, marina, submarina y milicia especial.
Ensayos Realizados	Vibración, aceptación de carga, Ciclos SAE, consumo de Agua, etc.	Voltaje de Flotación	Voltajes de Flotación, autodescarga, etc.	Capacidad nominal de 20 horas, etc.

Fuente: Elaboración propia

II.2.2.- Descripción y Funcionamiento

Las placas eléctricas de un acumulador de plomo están constituidas por rejillas de una aleación de plomo (generalmente con antimonio o calcio), sobre las cuales se depositan los materiales activos de la batería. Entre cada pareja de placas se interpone un separador, inalterable por el ácido, que impide el contacto entre estas, y todo el sistema se sumerge, en el electrolito, el cual es una solución de ácido sulfúrico en agua destilada. Las celdas están conectadas en serie mediante un conector de plomo para formar una batería (una batería automotriz está formada generalmente por seis celdas), el voltaje para una celda ha sido estandarizado en 2V/celda. Todo el conjunto está montado en un recipiente o caja de un material plástico, recipiente que no puede ser metálico pues sería atacado por la solución electrolítica. En la figura siguiente se pueden apreciar todos los elementos constitutivos de un acumulador de plomo ácido.

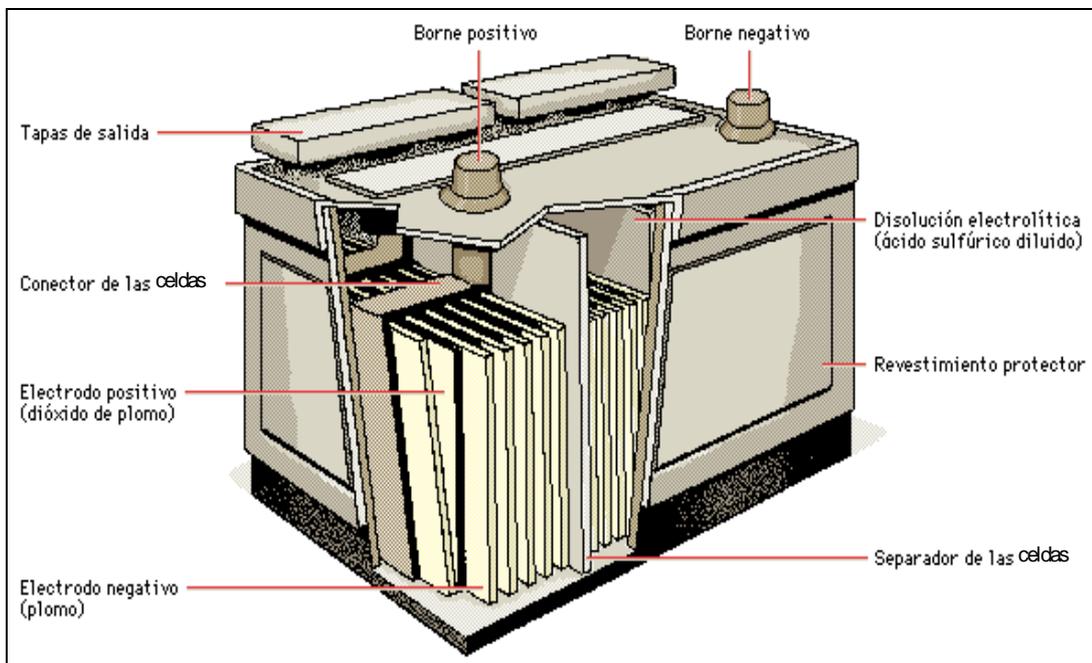


Figura N°1.- La batería de plomo ácido.

Cuando la batería está en fase de descarga (lo que ocurre cada vez que se pone en marcha el motor del automóvil) los átomos de plomo se oxidan en el electrodo negativo y se combinan con los iones SO_4^- formando una sal, el sulfato de plomo (PbSO_4), perdiendo además dos electrones que quedan a disposición del electrodo y pasan o son consumidos por algún dispositivo cuando se cierra el circuito. Al mismo tiempo en el electrodo positivo, el dióxido de plomo (PbO_2), reacciona con los iones H^+ y SO_4^- formando también sulfato de plomo y agua, ingresando al mismo tiempo dos electrones al electrodo. En la práctica, del electrodo positivo (+) están ingresando continuamente electrones que se restituyen con los electrones liberados por el electrodo negativo (-). Obteniéndose así una circulación de corriente eléctrica en el circuito externo que conecta los dos bornes de la batería. Simultáneamente, los materiales que componen los electrodos se consumen transformándose ambos en sulfato de plomo, mientras disminuye paralelamente la concentración de ácido sulfúrico.

Cuando el motor del automóvil está en marcha, empieza a funcionar un generador de corriente (dinamo o alternador) que, además de suministrar la energía eléctrica necesaria al sistema de encendido (distribuidor y bujías), tiene la misión de recargar la batería. Es decir, que proporciona la energía eléctrica necesaria para que las reacciones que se desarrollaron en la fase de descarga tengan ahora lugar en sentido contrario. Para tal fin, en la batería se hace circular una corriente eléctrica en sentido opuesto a la que se generó en la fase de descarga. De esta forma, en el electrodo negativo, el plomo combinado en el PbSO_4 recupera dos electrones volviendo a convertirse en plomo metálico, mientras que, en el electrodo positivo, el plomo combinado en el PbSO_4 cede los dos electrones que antes adquirió, volviéndose a combinar con el oxígeno del agua para formar otra vez PbO_2 tal como se aprecia en la figura N°2.

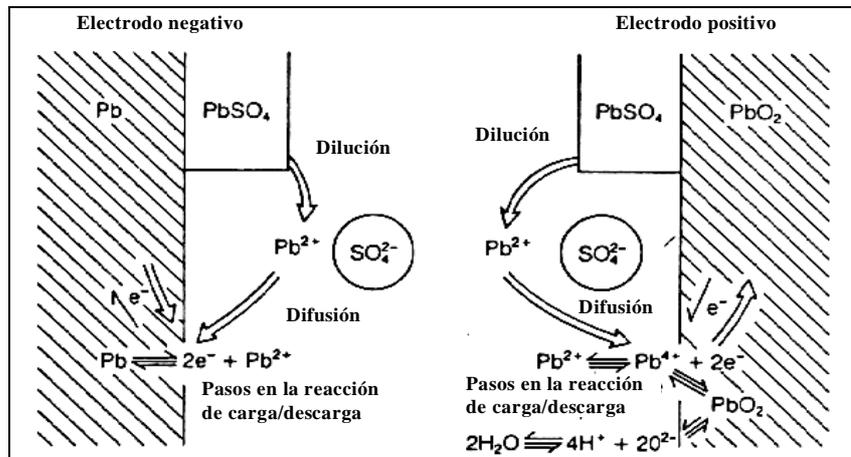


Figura N°2.- Etapas de la reacción en las baterías de plomo ácido.

Una batería automotriz es capaz de suministrar una tensión de 12 voltios. Para que en la fase de carga la corriente pueda circular efectivamente a través de la batería, debe ser suministrada a una tensión superior a la nominal del acumulador. En estas condiciones una parte de las moléculas del agua del electrolito está sometida a una disociación con la obtención de hidrógeno y oxígeno gaseosos. Existe por lo tanto, un consumo de agua constante, por lo que periódicamente hay que añadir agua para mantener el nivel óptimo de funcionamiento.

La temperatura influye sensiblemente en la capacidad de suministro de corriente eléctrica, de tal forma que, si aquella es baja, el rendimiento de la batería disminuye. La pérdida de capacidad se puede evaluar alrededor del 1,1% por cada grado de disminución de la temperatura. En la práctica, cuando se pasa de 30°C a 15°C la capacidad de suministro de corriente eléctrica de la batería se reduce a la mitad

II.3.- Manufactura de Baterías de plomo ácido para uso Automotriz

Para la manufactura de baterías es necesario la utilización de varios insumos como: aleaciones de plomo, ácido sulfúrico, agua desmineralizada, separadores, cajas, tapones, etc.

El proceso de manufactura en Acumuladores Titán C.A. está diseñado por áreas que poseen una función bien definida, estas áreas son las siguientes:

- ✓ Fundición, envejecimiento, producción de óxido, mezclado, empastado, curado, armado de grupos, soldadura de grupos, línea de ensamblaje, llenado, carga, acabado final y despacho.

La producción de baterías comienza con la fundición en la cual se producen las rejillas que van a soportar el material activo, así como las partes pequeñas para el acumulador (conectores, puentes, etc.). Después se lleva a cabo el proceso de envejecimiento, en donde las rejillas obtenidas durante el proceso de fundición son sometidas a un período de veinticuatro (24) horas como mínimo en condiciones ambientales definidas, con el fin de que se endurezcan antes de ser sometidas al trato propio de las operaciones de empastado y de manufactura subsecuentes.

La siguiente etapa consiste en la producción del óxido de plomo, en esta, el plomo puro se funde y se alimenta al reactor, donde se mezcla con el aire que se introduce en el sistema, provocando la reacción de oxidación del mismo, el polvo de óxido es arrastrado por el aire fuera del reactor hacia un sistema de separación, donde se separa el polvo de óxido del aire. El óxido es conducido a un tanque de almacenamiento y el aire limpio es expulsado a la atmósfera.

Luego viene la etapa de mezclado y elaboración de la pasta. Durante este proceso, se realizan las mezclas necesarias para la elaboración de las distintas pastas, tanto positivas como negativas que son utilizadas en el proceso de empastado de las rejillas. Los materiales básicos que se requieren en la mezcla son: óxido de plomo, ácido sulfúrico, agua, fibra y expansor. Las rejillas han sido diseñadas para retener

una cantidad predeterminada de material activo. La cantidad de óxido de plomo ha sido calculada para liberar una cantidad específica de energía eléctrica. Corresponde a la etapa de empastado asegurarse de que esta combinación de la estructura de la rejilla y el peso del material activo se conjuguen de manera precisa y eficiente.

Al salir las placas del proceso de empastado, son paletizadas, almacenadas en lotes y son cubiertas con plástico, con el fin de no permitir que la humedad escape y mantener la temperatura de la reacción de oxidación del plomo libre, en el caso de las placas elaboradas con rejillas que contengan calcio en su aleación, se le coloca una cobija debajo de la cubierta plástica. Estos lotes permanecen un período de doce (12) a veinticuatro (24) horas a temperatura ambiente, luego entran al horno de curado donde primero cumplen un ciclo de hidrofijación (curado al vapor) y luego de secado, teniendo un tiempo total de duración de veintidós (22) horas.

Después del proceso de curado el material activo de la placa deberá contener un máximo de 2% de humedad. Garantizando placas duras, porosas y con una buena adherencia entre el material activo y la rejilla, de manera que puedan ser manipuladas y procesadas con una mínima pérdida de material activo, asegurando a la vez una larga vida al acumulador.

La siguiente etapa es el armado de grupos; donde las placas negativas y positivas se intercalan y se separan con un material aislante (separador de polietileno micro poroso) para formar grupos que se depositaran en las celdas de las baterías. La cantidad de placas que conforman los grupos viene determinada según los requerimientos de la batería. En la soldadura de grupos, las placas curadas, ya armadas son soldadas por sus orejas, formando las bandas, conectores y postes. La finalidad principal es soldar a una banda común; las placas positivas en un extremo y las placas negativas en otro extremo, de manera que al finalizar los grupos tengan dos polos: uno positivo y otro negativo. Al final de esta etapa, los grupos armados ya soldados se introducen en sus respectivas cajas.

Cada una de las cajas con grupos soldados pasan hacia la línea de ensamblaje, donde se le realizan pruebas de control de calidad, se le colocan las tapas a las cajas y se funden los bornes a las baterías.

Los acumuladores antes de pasar al proceso de carga deben estar llenos con ácido. Una vez llenados con el electrolito, son llevados a las mesas de carga y conectados en serie para iniciar el ciclo de carga.

El tiempo de carga y los regímenes de amperaje necesarios para formar las placas de los diferentes tipos de acumuladores, depende básicamente de la cantidad de material activo que contengan.

El último paso en la elaboración de las baterías es el acabado final, donde se ajusta el nivel de electrolito, luego se le colocan los tapones, se lavan con agua, se secan con aire a presión y efectúan la prueba de descarga en el VRL, donde se revisa el funcionamiento del acumulador sometiéndolo a una descarga violenta de alto amperaje durante un lapso corto de tiempo. Posteriormente se serializan, se colocan las etiquetas, las garantías y se paletizan para ser enviadas al almacén de Productos Terminados, listas para su distribución. Este proceso se puede apreciar mediante un diagrama de bloques como el mostrado en la figura N°3.

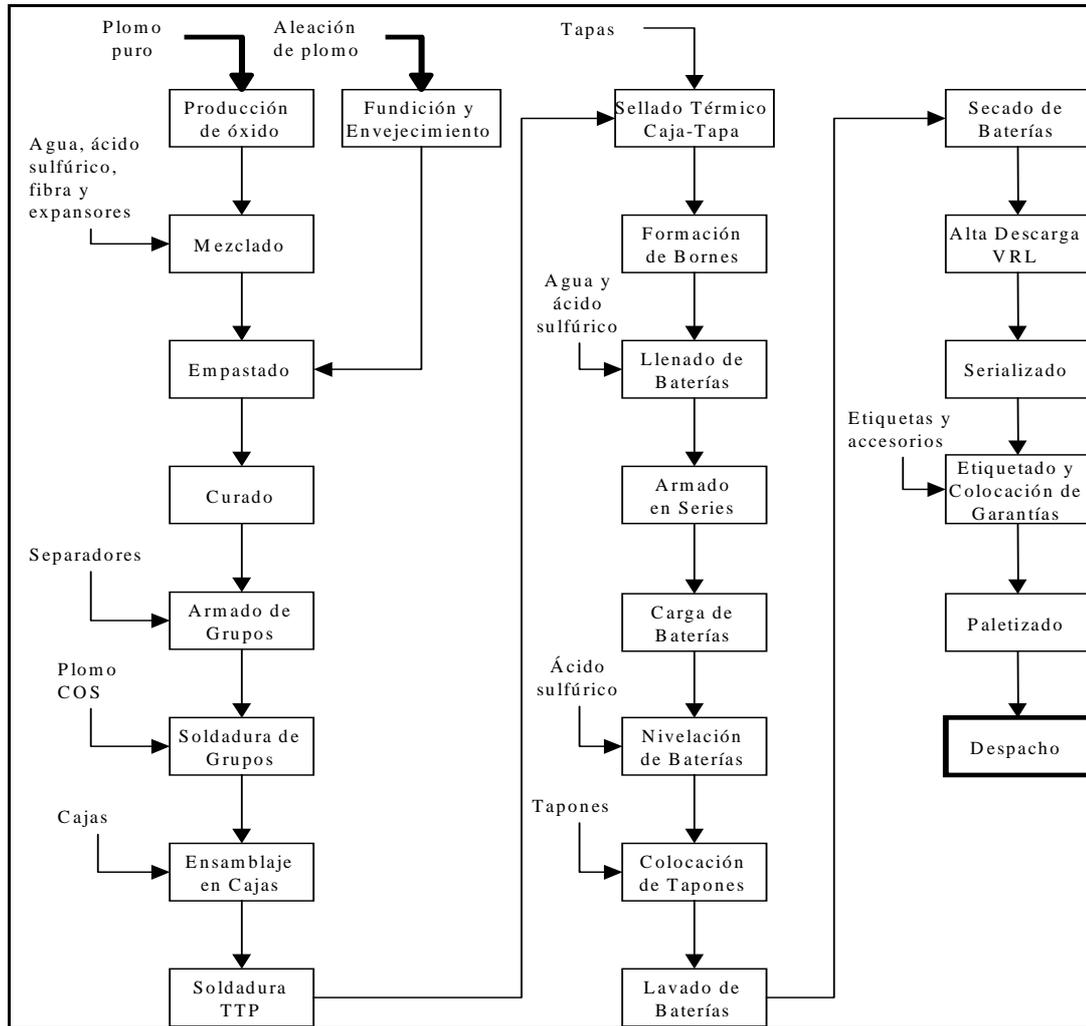


Figura N°3.- Diagrama de flujo del proceso de producción de baterías automotrices.

El proceso comienza con el plomo puro, que es oxidado y convertido en óxido de plomo; seguidamente este óxido de plomo es mezclado con ácido sulfúrico y agua, produciéndose una pasta formada principalmente por sulfatos de plomo, óxido de plomo y plomo metálico; después se termina la oxidación del plomo metálico por vía electrolítica; y finalmente viene la formación electrolítica del material activo, es decir la formación del dióxido de plomo en la placa positiva y el plomo puro esponjoso en la placa negativa mediante la carga de la batería.

II.3.1.- Expansor

Los expansores para las placas negativas son sustancias como el Negro de Humo (Lampblack), Sulfato de Bario comúnmente llamado Blanckfixe, polvo de madera (Wood flour), Vanisperse que es un extracto orgánico de madera, ácido húmico, etc. Los expansores son adicionados en pequeñas porciones a la pasta en la fabricación de las placas negativas, para prevenir la contracción y solidificación del plomo esponjoso y la consecuente pérdida de capacidad y vida de la batería. Cuando esto ocurre, la dificultad aumenta con cada incremento de ciclo (mayor número de ciclos).

Las primeras investigaciones acerca de la acción de los expansores fueron hechas y reportadas por Scarpa (1927), y más recientemente el conocimiento de la materia ha tenido un incremento notable gracias a experimentadores americanos. Notablemente parece que la adición de varios expansores, en la agregación de la pasta alrededor de 1 ó 2%, puede incrementar la capacidad de las placas negativas muy por encima del 100%. Por lo tanto, los expansores tienen un papel importante en la operabilidad y recargabilidad de la batería.

Los tres tipos de expansores pueden ser usados separadamente o combinados. Cada uno tiene un efecto característico en la batería y como resultado su complemento tiene otro.

El Negro de Humo (Lampback), es un polvo negro generado de la combustión incompleta de residuo aromático de petróleo. Este tiene el menor efecto sobre la capacidad de las placas en comparación a los otros, pero es usualmente adicionado con la finalidad de ayudar a diferenciar las placas en la formación. Cuidadosamente cierta cantidad de Negro de Humo tiene un efecto beneficioso a bajas temperaturas, incrementando levemente la capacidad de las placas, esto acostumbra a neutralizar la tendencia de un alto voltaje final de carga cuando los otros expansores están presentes. La cantidad de Negro de Humo usado es cercano al 0,15%, raramente excede el 0,2% del total de la pasta. Además es un buen conductor de electricidad y mejora el área de contacto entre el plomo y el electrolito

Manufactura, propiedades y características del Negro de Humo

- ✓ 99.5% de carbón amorfo.
- ✓ Estructura cristalina.
- ✓ Distintos niveles de tamaño de partícula y estructuras.
- ✓ Polvo negro generado por la combustión incompleta del residuo aromático del petróleo. Su proceso de obtención se ilustra en la figura N°4.

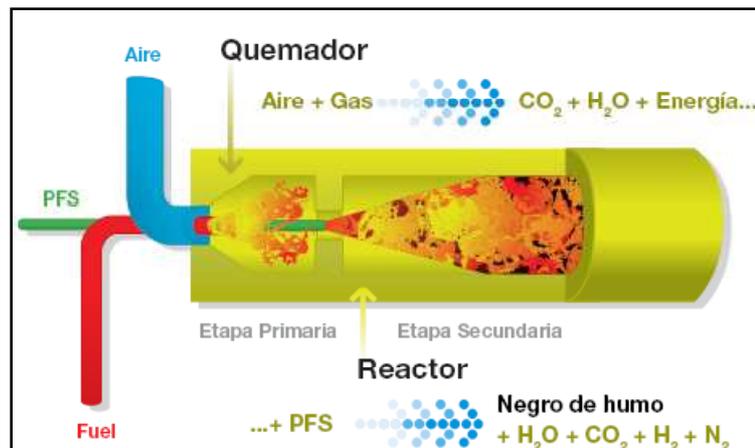


Figura N°4.- Proceso de obtención del Negro de Humo Berndt. 1997

Existen distintos tipos de Negro de Humo los cuales tienen propiedades características. La función del Negro de Humo se muestra en la siguiente figura:

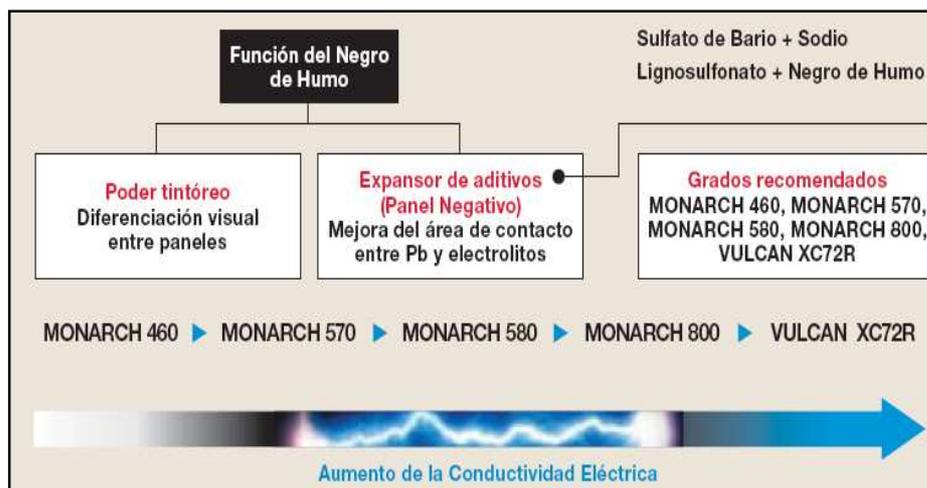


Figura N°5.- Función del Negro de Humo Berndt. 1997

El Sulfato de Bario continúa siendo como en el pasado un expansor de alto costo. Este es usado en cantidades variables como un porcentaje fraccional no mayor del 3% de la pasta. Willihnganz (1942), gracias a sus estudios encontró que la precipitación del sulfato de bario en los poros de las placas negativas, aumenta la capacidad de las placas de manera inmediata. Este efecto beneficioso llega a ser notable durante la descarga. El sulfato de bario es extremadamente insoluble en el electrolito y es de mayor y mejor ayuda en el estado sólido. Esto se explica ya que su estructura cristalina es ortorrómbica la cual es casi idéntica a la del sulfato de plomo. Los dos sulfatos son prácticamente del mismo tamaño en la placa. Por consiguiente, en la operabilidad de la batería, los cristales de sulfato de bario proveen un núcleo para la precipitación del sulfato de plomo. Ya que dicho compuesto se precipita preferiblemente de esa forma sobre el plomo. Debido a esto se logra una disminución de la polarización y aparentemente la capacidad del material activo es extendida. El sulfato de estroncio igualmente tiene la misma estructura cristalina y podría ser usado pero es un compuesto poco comercial.

El interés por el uso de expansores orgánicos empezó antes de 1920. Inicialmente se intentó la sustitución de separadores de caucho por madera para formar baterías en carga seca, los resultados no fueron exitosos y la dificultad fue atribuida a la ausencia de la madera. Finalmente el polvo de madera fue incorporado con la pasta en la fabricación de las placas negativas. Durante ensayos se notó que mejora la capacidad de la batería por largos ratos y bajas temperaturas.

La Lignina es el mayor constituyente de la madera, en cantidades cercanas al 30% en las variedades coníferas. Otros grandes constituyentes son las celulosas y las pentosas. La separación de esos constituyentes es una parte importante en el proceso de fabricación del papel y otros productos. En el curso de esas separaciones, la lignina es encontrada en el residuo de licor de sulfito. La lignina es soluble en sustancias alcalinas pero no en el agua ni en minerales ácidos, incluyendo el ácido sulfúrico. Esos residuos son una fuente abundante del ácido lignosulfónico, el cual puede ser concentrado y usado por la industria de baterías. Por otro proceso denominado Proceso Soda, se obtiene un líquido negro viscoso y este precipita

lignatos de sodio por disminución de alcalinidad. Esos lignatos son tratados luego con el ácido para liberar la lignina, la cual es secada y usada como polvo. La lignina también puede ser obtenida de la madera por hidrólisis con ácido fuerte, luego la porción soluble contiene azúcares y la lignina permanece en el residuo insoluble.

Los expansores orgánicos son usados en cantidades menores al 1% en el contenido de la pasta negativa. Ellos son usualmente combinados con sulfato de bario y negro de humo. En la operabilidad de la celda la parte orgánica se adhiere a la superficie del plomo esponjoso, ayudándolo a permanecer activo y libre de una capa previa de sulfato de plomo. La polarización es por consiguiente reducida y la capacidad de la batería aumentada. Los materiales orgánicos muy definitivamente hacen un incremento en el voltaje final de carga de las baterías por 0.2V por celda.

El Vanisperse es otro de los componentes del expansor, su función en el electrodo negativo de las baterías de plomo ácido es promover la formación de finos cristales del plomo esponjoso en el proceso de formación y luego preservar la estructura de la gran área superficial de la placa previniendo el rompimiento de los cristales cuando está operando la batería. El Vanisperse también actúa como protector del material activo negativo, ya que llega a ser menos reactivo durante la descarga o en circuito abierto previniendo la formación de una película de sulfato de plomo imprevista la cual afecta la conductividad de la placa.

Simplemente las baterías de plomo ácido no funcionan óptimamente sin el uso del Vanisperse. En la industria se encuentran varios tipos de Vanisperse, en este trabajo de investigación fueron usados tres; el Vanisperse A, HT y Vanillex, siendo los dos primeros los más comerciales industrialmente.

- ✓ Vanisperse A: Está compuesto de Oxy-lignina de Sodio (sodium-based oxy-lignin). Este es el expansor orgánico estándar de la industria de las baterías para improvisar la vida de las baterías automotrices e industriales. Se ha demostrado que este expansor da un mejor performance (Capacidad Nominal) a las baterías diseñadas con tecnología de válvula regulada.

- ✓ Vanisperse HT-1 – Está compuesto de Lignosulfonato de Sodio, (sodium-based lignosulphonate). Está diseñado para incrementar significativamente la vida del electrodo negativo bajo condiciones de alta temperatura. Esto permite una formación de cristales más eficiente y un mejor desempeño de la batería bajo condiciones extremas de trabajo.

II.3.2.- Fabricación de Placas

La habilidad de las baterías de producir energía eléctrica depende directamente de la calidad de las placas creadas en el proceso de empastado.

El proceso de fabricación de placas consiste en tres etapas:

- Preparación de la pasta (mezclado).
- Aplicación de la pasta en las rejillas (empastado).
- Curado de la pasta.

Aun cuando son tres etapas distintas, el proceso total es visto como un proceso continuo que puede ser completado directamente sin ninguna interrupción.

II.3.2.1.- Mezclado

La reacción química comienza cuando el ácido sulfúrico, el agua y el óxido son combinados en un mezclador especialmente diseñado para producir la pasta. La pasta es un material arenoso y crujiente, el cual va a ser aplicado a las rejillas. La pasta es altamente reactiva y por consiguiente este proceso se hace lo más rápido y con la menor interrupción posible.

Para una carga se toman 2000 lb de óxido y se inyectan en el mezclador, este usualmente está montado en una plataforma elevada. Es de vital importancia conocer los valores de plomo libre, densidad aparente y absorción de ácido debido a que estos valores pueden tener profundos efectos en la formulación de la pasta. En este punto, son añadidos componentes adicionales al polvo. Estos componentes son:

- **Fibra:** Material sintético fibroso (Dynel es el más común) importado en forma de pelusa recta, de color blanco perlado, fino y cortado de una longitud uniforme. El propósito de este material es proveer una adherencia mecánica entre la pasta y la rejilla mientras la pasta está húmeda y sin curar.
- **Expansor:** Aditivo de color negro agregado a la pasta negativa. Su formulación generalmente está compuesta por varios aditivos, los principales componentes son: Sulfato de Bario, Negro de Humo y Lignosulfato de Sodio (un derivado orgánico de la madera). Su finalidad es mantener la estructura porosa de la placa negativa, dándole su color grisáceo característico.

Todas las baterías hechas con la cantidad apropiada de expansor en las placas negativas muestran un mejor servicio de vida y una mayor tasa de descarga a cualquier temperatura.

- **Agua inicial:** Una adición inicial de agua de alta pureza es hecha rápidamente en la mezcla. Un periodo de mezclado húmedo de 3-4 minutos es usualmente suficiente para asegurar uniformidad.
- **Ácido sulfúrico:** Ácido sulfúrico en un rango de gravedad específica entre 1325-1400 (dependiendo del tipo de óxido usado) y a una temperatura de unos $80 \pm 5^{\circ}\text{F}$ (25°C) es añadido a continuación. El ácido es dispensado en el mezclador a una velocidad controlada por alrededor de 10 minutos. Cuando el ácido es añadido la temperatura se incrementa rápidamente, cuando la temperatura alcanza los 135°F (57°C), esta acción debe ser llevada a cabo más lentamente.

Existen muchas maneras para controlar la temperatura. Estas pueden ser por inyección de aire en el mezclador, por una chaqueta de agua, o por evaporación asistida al vacío. El objetivo de esta etapa es alcanzar una temperatura máxima de 150°F (65°C) unos dos minutos después de que todo el ácido sulfúrico ha sido añadido a la mezcla. Una sólida cumbre de temperatura es la clave para alcanzar la beneficiosa sensación crujiente y otras propiedades de la mezcla de material activo.

El mezclador es detenido dos minutos después de que la adición de ácido es completada, y una bola de pasta es removida como una muestra para prueba. Se reinicia el mezclado, y la densidad, la plasticidad y la temperatura son medidas y registradas. Ajustes con agua o con ácido pueden ser hechos en este momento para ajustar la densidad o la plasticidad, pero no se debe añadir óxido como medio correctivo.

La pasta puede ser eyectada del mezclador cuando la temperatura ha bajado hasta 110°F (43°C). El proceso entero puede durar alrededor de 20 o 30 minutos por batch.

- **Agua final:** Esta puede ser añadida para mejorar la plasticidad de la pasta. Algunos consideran que la adición final de agua ayuda al control de la plasticidad y aumenta el contenido de humedad de una manera ventajosa.

Las principales propiedades de la pasta que tienen una influencia importante en las etapas siguientes en la fabricación de baterías, son las siguientes:

- **Densidad:** Esta es la más importante de todas, la densidad (también conocida como peso cúbico) está definida como peso por unidad de volumen de pasta, esta generalmente es expresada en gramos por pulgada cúbica. La especificación de la densidad depende del tipo de batería que está siendo fabricada y la temperatura en la cual va a ser usada la batería en servicio. Algunos valores típicos de densidad se muestran en la tabla N°2.

Tabla N°2.- Valores típicos de densidad de la pasta para baterías de diferentes aplicaciones.

APLICACIÓN	DENSIDAD, gramos por plg ³ .	
	POSITIVA	NEGATIVA
Automóviles, zona templada	64-66	68-71
Automóviles en el trópico	67-71	71-75
Autobuses/Camiones	68-70	71-73
Ciclo profundo	70-72	72-74

Fuente: Norma AT-LAB-052, Acumuladores Titán 2001

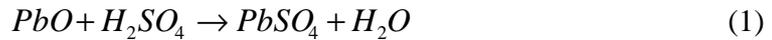
- **Plasticidad:** Esta es también de vital importancia porque es una medida de la suavidad de la pasta al ser aplicada sobre la rejilla. Existen muchas maneras de medir la plasticidad, antiguamente se usaba un equipo llamado penetrómetro pero en la actualidad se determina gracias a la medición del amperaje del motor de las ollas de mezclado ya que su medición es más objetiva que la del penetrómetro.
- **Temperatura:** La temperatura en el momento de descargar la pasta es de especial interés, esta puede estar alrededor de 110°F (43°C), aunque una alta temperatura de 120°F (48°C) puede seguramente ser usada si la máquina de empastado está en una marcha fluida.
- **Humedad:** Este es el cuarto factor importante. Una humedad en un rango entre 10,5-13% es lo ideal. Si está demasiado seca, la humedad final también será baja y las condiciones de la placa se verán perjudicadas.

La reacción química que toma lugar en el proceso de curado depende de la composición de la materia prima inicial y de las reacciones que ocurren durante la primera etapa de mezclado de la pasta. Durante esta etapa, significantes cantidades de α y β PbO son convertidos en sulfatos básicos de plomo, de los cuales hay tres posibles variantes:

- Sulfato monobásico de plomo ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$).
- Sulfato tribásico de plomo ($3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
- Sulfato tetrabásico de plomo ($4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) (mayormente usado por Titán.)

En general estos tres componentes sirven para consolidar las interconexiones en la estructura cristalina de la pasta.

En la reacción inicial entre el ácido sulfúrico y el óxido de plomo, se forma el sulfato de plomo (reacción (1)). Bajo la influencia de un exceso de óxido y agua, el sulfato de plomo no es estable, entonces se transforma en sulfatos básicos de plomo de acuerdo a la reacción (2) o (3).



II.3.2.2.- Empastado

En la etapa del proceso donde se le aplica la pasta a la rejilla, se debe tener especial cuidado del peso y el espesor de las placas, para que estas cumplan con las especificaciones de diseño de la batería; si las placas son demasiado pesadas, significa un costo económico por la pérdida de material; si por el contrario son demasiado livianas, las placas están fuera de especificación y se corre el riesgo de que no tengan un buen desempeño en la batería; si el espesor es excesivo, el grupo de placas probablemente no entrará en la caja; si las placas son demasiado delgadas, quedaran flojas dentro de la caja y se podrían desprender ante cualquier movimiento brusco de la batería, aún podrían significar un riesgo de desprendimiento de material activo al momento de la carga o descarga. La humedad final de la placa es un parámetro crítico para controlar, una baja humedad se puede relacionar directamente con el agrietamiento de la placa, un pobre curado y adherencia del material activo. La placa negativa es especialmente susceptible a problemas causados por baja humedad. Un alto contenido de humedad puede causar que las placas se peguen entre ellas, especialmente si estas son apiladas para el proceso de curado. Por esto generalmente se utiliza un horno de secado superficial a la salida de la empastadora.

La humedad ideal en las placas después del secado superficial es: para las positivas entre 8,5-10%, y para las negativas entre 7,5-9,5%.

II.3.3.2.- Curado

En esencia, el curado es el proceso por el cual se obtienen niveles satisfactorios de cohesión y adhesión al material activo y mantener ésta durante la formación de la placa. Además, el alto desarrollo del área superficial debe ser preservado.

La cohesión está determinada por el grado de interconexión entre los cristales o partículas de la pasta. La adhesión depende de la fortaleza del vínculo formado entre la pasta y la rejilla.

Estas dos propiedades mejoran cuando el proceso de curado se lleva a cabo en la siguiente secuencia:

1. Un periodo de curado al vapor (también llamado "hidrofijación") para equilibrar la humedad entre las placas y alentar el desarrollo de los sulfatos básicos.
2. Un tratamiento a baja humedad que trae como efecto la oxidación del plomo libre.
3. Un proceso de secado para reducir el contenido de agua a un bajo nivel, el cual es esencial para estabilizar el material activo.

Una de las cuatro siguientes reacciones puede ocurrir, separada o simultáneamente, durante el proceso de curado.

- El progresivo crecimiento de los cristales de sulfatos básicos de plomo;
- El desarrollo de carbonatos básicos de plomo, esto es, hidrocerusita, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, Especialmente en la superficie del material en la placa;
- La conversión de las partículas metálicas de plomo en αPbO con liberación de calor.
- El ataque corrosivo de la rejilla metálica.

Todas estas reacciones causan que el material activo se endurezca y fortalezca, y se adhiera bien a la rejilla. El desarrollo y crecimiento de los sulfatos básicos de plomo promueve la consolidación del material, mientras que la corrosión de la rejilla establece un firme contacto entre los átomos de la superficie de la rejilla y el óxido de plomo o los sulfatos básicos de plomo en la pasta. Esto es particularmente

cierto para material curado rico en tetrabásico y esto explica la ventaja que en el ciclo de vida tienen las placas preparadas por esta ruta. La propagación de los sulfatos básicos de plomo provee de la esencial cohesión partícula-partícula que le facilita al material activo soportar las fuerzas regulares de expansión/compresión durante el curso del servicio de carga/descarga.

La oxidación del plomo también produce calor y esto tiende a secar el exterior de la placa. Esto es esencial para controlar el contenido de agua en la placa por una regulación cuidadosa de las condiciones de humedad del ambiente. En la práctica, fragmentos de plomo pueden quedar al final del curado. Nunca el plomo libre residual debe exceder el 5% en peso. Una cantidad excesiva de plomo libre residual puede resultar en un crecimiento y deformación de la placa, caída extensiva del material activo, cortos circuitos, etc., durante la subsecuente etapa de formación y durante la operación de la batería.

Inevitablemente, el secado viene acompañado por un encogimiento del material. Esto debe ser mínimo para tratar de retener la suficiente porosidad para evitar el comienzo de problemas de cuarteaduras. Por ello, un buen secado debe tener un balance entre la velocidad de evaporación superficial y la velocidad de los movimientos capilares del agua en el interior del material activo.

Las placas pueden ser removidas después de 24 horas a un cuarto de secado separado, o puede ser retenido en el cuarto de curado original mientras se permite que la temperatura y la humedad descendan a una velocidad controlada. Este método acelera el proceso de curado y produce placas con menos del 1% de plomo libre y 2% de humedad en solo 72 horas.

Recientemente, hornos de curado muy sofisticados han sido desarrollados. Esto es ahora posible por el control preciso del ambiente de curado y el establecimiento del programa de tiempo/temperatura/humedad.

II.3.3.- Elaboración de Batería Cruda

II.3.3.1.- Armado de Grupos

Los grupos se componen de placas positivas y negativas e intercalando separadores entre ellas. La función básica del separador es actuar como aislante entre los electrodos positivo y negativo. Los separadores deben poseer adecuada fuerza mecánica y resistencia a la tracción para ser manipulados durante el proceso de ensamblaje. Una vez dentro de la celda, deben tener baja resistencia eléctrica en ácido, alta porosidad para permitir la migración ininterrumpida de los iones, un tamaño pequeño de poro para restringir el movimiento físico de las partículas de material activo y prevenir un corto circuito bajo el régimen de carga-descarga y alta resistencia a la oxidación por dióxido de plomo y por oxígeno liberado en la placa positiva (Vinal, 1949).

II.3.3.2 Soldadura y Ensamblaje:

En esta etapa, las placas armadas son soldadas por sus orejas, formando las bandas, conectores y postes. La finalidad principal es soldar una banda común; las placas positivas en un extremo y las placas negativas en otro extremo de manera que al finalizar los grupos tengan dos polos: uno positivo y otro negativo. Posteriormente, cada una de las cajas con grupos soldados pasan hacia la línea de ensamblaje, donde se les realizan las siguientes operaciones:

- ***Prueba de Continuidad:*** ésta prueba se realiza con el fin de detectar cualquier corto circuito en alguno de los grupos que conforman las distintas celdas de la batería.
- ***Soldadura TTP:*** se efectúa para realizar la soldadura de los conectores a través de los orificios en los tabiques de las cajas, los cuales deben estar respectivamente alineados y así formar una serie dentro de la batería.
- ***Prueba de Soldadura:*** es una prueba de cizallamiento sobre la soldadura para la verificación de las conexiones efectuadas dentro de las baterías.

- **Colocación y Sellado de Tapas:** es un proceso en el cual, la parte superior de la caja y la parte inferior de la tapa se calientan por medio de una plancha hasta la temperatura adecuada para que el plástico sea fundido, luego ambos son unidos y mantenidos a presión el tiempo suficiente para garantizar el sellado.
- **Soldadura de Bornes:** la caja se dirige a una máquina automática que posee dos sopletes que funden los postes y los bujes formando así los bornes de la batería.
- **Prueba de Fuga:** ésta prueba consiste en suministrar aire en las celdas para comprobar que no existe fuga o escape interno o externo del electrolito.

II.3.4.- Acabado final de la Batería.

II.3.4.1.- Llenadora de Acido

En esta etapa la batería se llena con ácido sulfúrico diluido de gravedad específica 1,225 colocando la cantidad exacta de ácido dependiendo del modelo de batería. Los acumuladores con electrolito, son llevados a las mesas de carga y conectados en serie para iniciar el ciclo de carga. El tiempo de carga y los regímenes de amperajes necesarios para formar las placas de los diferentes tipos de acumuladores, dependen básicamente de la cantidad de material activo que contengan.

II.3.4.2.- Programa de Formación

La corriente inicial que pasa a través de la batería “forma” en los platos dos compuestos diferentes de plomo que en conjunto tienen un voltaje nominal de 2 voltios por celda cuando son inmersos en ácido sulfúrico. Una vez que la batería se forma puede ser descargada y recargada, pero esto nunca revierte el proceso químico que ocurre durante la carga inicial, por lo que la batería no requiere ser formada una segunda vez.

Durante la formación, se produce dióxido de plomo (PbO_2) en las placas positivas. El dióxido de plomo es de color marrón, muy poroso y estable. Éste puede

ser expuesto al aire y al calor sin que ocurra cambio aparente en el material. En la placa negativa se forma plomo esponjoso (Pb). El término "plomo esponjoso" se deriva de la alta condición porosa del material. La placa negativa es gris y es puro plomo elemental. En el estado esponjoso, el plomo es altamente reactivo y podría combinarse rápidamente con el oxígeno del aire.

Existen diversas formas para suministrar la carga inicial a las baterías: carga seca y carga húmeda. La elección depende de la manera en la cual las baterías son comercializadas y de los costos.

Durante el proceso de carga seca las placas se forman en un tanque y posteriormente se secan. La más frecuente, carga húmeda, consiste en ensamblar la batería, y formar las placas en la caja en la cual serán operadas. En este trabajo de investigación las baterías fueron formadas por el proceso de carga húmeda.

II.3.5.- Pruebas de Control de Calidad y Despacho

Una vez que finaliza el tiempo estimado para la carga, se espera que las baterías se enfríen, se le retiran los cables y se colocan en la cinta transportadora en donde son niveladas con ácido a 1400 de gravedad específica, se les colocan los tapones, se lavan con agua y se secan con aire a presión.

II.3.5.1. - VRL (Voltage Regulated Level)

Posteriormente, se someten a la prueba del VRL, en la cual se revisa el funcionamiento de cada acumulador sometiéndolo a una descarga violenta de alto amperaje durante un lapso corto de tiempo. Aquí se tiene valores mínimos y máximos de Amperaje y si las baterías no están dentro de este rango es desechada.

II.3.5.2.- Prueba de fuga

Seguidamente, esta la otra prueba de control de calidad que es una probadora de fuga en la cual los acumuladores son sometidos a una pequeña descarga eléctrica buscando algún tipo de defecto en la caja o el sellado de la misma. Superadas estas pruebas, se colocan las etiquetas de acuerdo al modelo y se imprime el serial correspondiente a la garantía que también se le coloca. Finalmente, se colocan en paletas para su despacho (Acumuladores Titán, 2001).

II.4.- Ensayos a las Baterías Automotrices

II.4.1.- Pruebas de Laboratorio

Las pruebas que se realizan en el laboratorio de aseguramiento de la calidad tienen la finalidad de inspeccionar y supervisar la correcta fabricación de las baterías y por ende su buen funcionamiento. Para ello se ejecutan una serie de pruebas en las cuales se simula la operación del acumulador en condiciones críticas de trabajo, con la finalidad de que el mismo este en la capacidad de operar en diversos climas y situaciones. Las pruebas que en general se les aplican a los acumuladores en el laboratorio son: Capacidad de Reserva, Aceptación de Carga, Ciclos S.A.E, Capacidad nominal 20 horas, Vibración, Ciclos de sobrecarga, Consumo de Agua, entre otras. En el presente trabajo de investigación se estudiarán y ejecutarán las primeras tres pruebas antes mencionadas ya que éstas son las que proporcionan los datos (bases) necesarios para el estudio de la recargabilidad de las baterías automotrices. Cada una de ellas tiene su naturaleza y está enfocada a una parte en específica de la batería. El ensayo de Ciclos S.A.E. o ciclos de vida son pruebas que principalmente afectan al material activo de las placas, mientras que el ensayo de aceptación de carga afecta a la rejilla de las placas, en ambos casos son pruebas hechas para simular condiciones de servicio.

II.4.1.1.- Capacidad de Reserva

Este ensayo es medido en minutos e indica cuánto tiempo puede soportar la batería, de voltaje nominal 12V, una descarga de 25 amperios a 80°F (27 °C) sin que su voltaje final baje de 10,5 V, este ensayo se realiza según la norma AT-LAB-008.

Por ejemplo, al decir que una batería 43 GR tiene una capacidad de reserva de 85 min., significa que puede generar 25 amperios durante 1 hora y 25 minutos, lo cual es suficiente como para mantener el encendido y los sistemas auxiliares funcionando

por un buen tiempo y permitir al usuario llegar al sitio donde pueda efectuarle la reparación respectiva al sistema de carga del vehículo.

Para los efectos de diseño a veces se utilizan los parámetros de capacidad nominal (20 horas o 5 horas), que dan una medida de la cantidad de energía que puede suministrar un acumulador automotriz cuando se le somete a una descarga continua. También se especifican los ciclos de vida, consumo de agua y otras características que son muy importantes cuando se define la batería original de un automóvil, pero que en general no poseen un relevante significado comercial.

II.4.1.2.- Aceptación de carga

Este ensayo consiste en medir la cantidad de corriente (carga) que acepta el acumulador en determinadas condiciones de carga y de temperatura del electrolito. Para llevarlo a cabo de manera adecuada, es necesario acondicionar el acumulador a una temperatura del electrolito (medida en las celdas centrales) de $27 \pm 5^{\circ}\text{C}$ y luego se descarga a $25\text{A} \pm 0,25\text{A}$ durante un tiempo equivalente a 80% de la capacidad de reserva en minutos del acumulador. Seguidamente, se coloca el acumulador en la cámara de enfriamiento hasta que la temperatura del electrolito en la(s) celda(s) central(es) sea de $0^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Luego de alcanzadas dichas condiciones se procede a ejecutar este ensayo según la norma AT-LAB-007 de Acumuladores Titán C.A.

II.4.1.3.- Ciclos S.A.E.

El ensayo de Ciclos S.A.E consiste en cargas y descargas continuas y sucesivas aplicadas a un acumulador automotriz sumergido en un baño de agua a 75°C . Las cargas son de 6 amperios durante 10 minutos y las descargas de 25 amperios durante 4 minutos. En este ensayo se simula la condición de servicio del acumulador a condiciones máximas de trabajo, es decir, que se está simulando que la temperatura del motor del carro está a 75°C mientras está siendo cargada y descargada constantemente.

Según el modelo de baterías se calcula cuantos ciclos de carga y descarga aproximadamente puede durar una batería en servicio. También se puede calcular el número de ciclos que semanalmente se le aplican a la misma. Una prueba consecuente a los Ciclos S.A.E es el rendimiento en el arranque, la cual consiste en someter al acumulador a una descarga de 500 amp. Durante 30 segundos manteniendo un voltaje igual o superior de 1,2 V por celda. Semanalmente cada vez que se cumplan los ciclos, se le debe realizar dicha prueba a las baterías, para determinar que está aún puede proporcionar potencia durante el arranque, ya que esto es lo que simula la misma. Al no poder mantener dicho voltaje por celda mediante la realización de la prueba, las baterías son analizadas para determinar la causa de su falla.

Al finalizar el ensayo de ciclos S.A.E, las placas positivas son examinadas por pérdida y textura de material activo, corrosión de la rejilla, color, y rompimiento en las rejillas. Las placas negativas son examinadas por el color, expansión o contracción, y textura del material activo, también firmeza, esponjosidad o arenosidad. La cantidad de sedimento en el fondo de la caja es estimada por peso, y su color es notable. Los separadores son examinados por fuerza, degradación por acción del ácido, y el efecto oxidante de las placas positivas, y particularmente por roturas o huecos. Debido a una inspección de la batería es posible determinar cuál de estos elementos falló y se pueden realizar acciones correctivas en el proceso de manufactura.

II.5.- Diseño de Experimentos

El análisis de cualquier conjunto de datos está gobernado, en gran medida, por la manera en la cual los datos fueron obtenidos. La exactitud de los análisis dependerá de sí se satisfacen todas las suposiciones fundamentales. Ya que esto es raramente cierto, mucho depende de la habilidad del investigador al seleccionar el método de análisis que mejor convenga en las circunstancias de la situación experimental que se está estudiando.

Un diseño de experimento simplemente significa plantear un experimento de modo que se reúna la información que sea pertinente al problema bajo investigación. Es entonces, la secuencia completa de pasos tomados de antemano para asegurar que los datos apropiados se obtendrán de modo que permitan un análisis objetivo que conduzca a deducciones válidas.

Todo procedimiento experimental es una combinación de maquinas, recursos humanos, materiales, método, ambiente de trabajo, tipo de medición. Ellos transforman una entrada a una salida que tiene una ó más respuestas observables. Algunas de las variables del proceso pueden ser controladas pero otras no debido a su grado de complejidad o intangibilidad. Los objetivos que se persiguen con un buen diseño de experimentos son:

- ✓ Determinar cuáles variables tienen más influencia en la respuesta.
- ✓ Determinar el mejor valor de las variables controlables de entrada que influyen en la variable de salida, de modo que ésta:
 1. Tenga casi siempre un valor cercano al nominal deseado.
 2. La variabilidad sea pequeña.
 3. Se minimicen los efectos de las variables incontrolables.

II.5.1.- Principios Básicos del Diseño de Experimentos

Cualquier prueba estadística implica un modelo y un requisito de medida. La prueba es válida en las condiciones que especifican el modelo y el requisito de medida. Para que un diseño de experimentos, basados en pruebas paramétricas, sea válido, es necesario que se verifiquen las condiciones del modelo estadístico. Dichas pruebas se basan en las siguientes suposiciones:

- ✓ Independencia Estadística: Las observaciones deben ser independientes entre sí. La selección de un elemento cualquiera de la población, con miras a incluirlo en la muestra, no debe afectar las posibilidades de incluir.
- ✓ Distribuciones Normales: Las observaciones deben tomarse de poblaciones distribuidas normalmente.
- ✓ Homocedasticidad: Estas poblaciones deberán tener igualdad de varianzas.

Los principios básicos son los siguientes:

a. Reproducción (réplicas)

Es la repetición del experimento básico y no múltiples lecturas sobre el elemento base. La reproducción proporciona una estimación del error experimental que actúa como una “Unidad Básica de Medida” y que puede usarse para indicar el significado de las diferencias observadas, es decir, hace una prueba de significación posible o para determinar una amplitud del intervalo de confianza.

b. Aleatorización

Los métodos estadísticos requieren que las observaciones (o los errores) sean variables aleatorias independientes. Se entiende por Aleatorización el hecho de que tanto la asignación del material experimental como el orden en que se realizan las pruebas individuales se determinan de manera aleatoria. Además, al aleatorizar adecuadamente, se ayuda a cancelar los efectos de factores extraños que pudieran estar presentes. La aleatorización no garantiza la independencia, ella solo permite proceder como si la independencia fuera un hecho.

c. Control Local o Análisis por Bloques

Es una técnica que se usa para aumentar la precisión del instrumento. Un bloque es una porción del material experimental que es más homogénea que el total del material. Al realizar un análisis por bloques, se hacen las comparaciones entre las condiciones de interés del experimento dentro de cada bloque.

En un sentido más amplio esta definición se refiere a la cantidad de balanceo, bloqueo y agrupamiento de las unidades experimentales que se emplean en el diseño estadístico adoptado. La función del control local es que:

- ✓ Hace al diseño experimental más eficiente. Él hace más sensitiva cualquier prueba de significación.
- ✓ El aumento de la eficiencia (potencia) resulta debido a que el control local reducirá la magnitud de la estimación del error experimental.

II.5.2.- Terminología básica en un diseño de experimentos.

Factor: Cualquier característica o condición del proceso que puede variarse (controlables y no controlables).

Nivel: Cantidades, categorías, jerarquías, dosis de un tratamiento.

Tratamiento: cualquier combinación de factores y niveles (pruebas).

Unidad Experimental: es aquella unidad a la cual se le aplica un solo tratamiento (que puede ser la combinación de muchos factores) en una reproducción o replica del experimento.

Respuesta: variable cuyo valor viene determinado por una combinación de factores con unos niveles establecidos.

II.5.3.- Diseño de Experimento Mono Factorial

Es diseñar un experimento donde se varía un factor simultáneamente, esto permitió mejorar la eficiencia del esfuerzo del experimentador, y obtener información sobre las interacciones, la dificultad estribó en diseñar una experimentación reducida, donde los cambios simultáneos se contemplen entre si y permitan obtener la información buscada al combinar los resultados de todos los experimentos.

Básicamente se realizó un análisis de la varianza sencillo (ANOVA) ya que es mono factorial. El procedimiento de análisis de varianza de ANOVA, utiliza una sola variable numérica medida en los elementos de la muestra para probar la hipótesis nula de igualdad de medias poblacionales (H_0), dicha variable es conocida como variable dependiente.

En la prueba de ANOVA, se reúne evidencia muestral de cada población bajo estudio y se usan estos datos para calcular un estadístico muestral. Después se consulta la distribución muestral para determinar si el estadístico contradice la suposición de que la hipótesis nula es cierta. Si es así, se rechaza; de lo contrario no se rechaza.

El uso de la distribución F es la técnica del análisis de varianza (ANOVA), con lo que se comparan tres o más medias poblacionales para determinar si son iguales. Para usar el ANOVA se considera lo siguiente:

- ❖ Las poblaciones están distribuidas normalmente.
- ❖ Las poblaciones tienen desviaciones estándar iguales (s).
- ❖ Las muestras se seleccionan independientemente.

Cuando se satisfacen estas condiciones, F se utiliza como la distribución del estadístico de prueba. (KIESSLING, R. 1992).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Para cumplir con los objetivos propuestos para la realización del presente trabajo de investigación se presenta a continuación la metodología implementada.

Inicialmente se llevó a cabo la búsqueda y revisión de referencias bibliográficas, documentos, publicaciones periódicas, normas, trabajos de investigación anteriores respecto al tema y afines, con el propósito de obtener las bases necesarias para lograr los objetivos propuestos y conocer los fundamentos operacionales de la producción de las baterías automotrices, a su vez familiarizarse en el manejo de los equipos que componen el proceso.

Posteriormente se realizó una inspección detallada a todas las etapas del proceso de producción de baterías automotrices con la finalidad de conocer y evaluar los parámetros más influyentes y las variables que se deben mantener en un punto óptimo de operación para garantizar que el producto sea competitivo y tenga una alta calidad.

Inicialmente se fabricaron las placas positivas requeridas para las pruebas. Estas no variarán en todas las corridas para evitar tener una fuente de variación asociada a dicha placa, a su vez se deben controlar ciertos parámetros como: % de plomo libre, absorción de ácido, etc, para garantizar la correcta curación de las mismas. Como la placa positiva debe ser correctamente curada, se le realizará un perfil de temperatura de curado para asegurarse que el crecimiento de los cristales tetrabásicos de plomo se formen de manera efectiva ya que la composición cristalográfica de la placa es una variable influyente en el proceso de formación de la misma.

Luego se fabricaron las placas negativas conteniendo las diferentes variaciones de expansor. En todos los casos se requiere la utilización de óxido de plomo en cierto rango de condiciones establecidas para evitar la variabilidad que pueda traer este material.

Una vez fabricadas las placas se procedió a la elaboración de las muestras de baterías, en el modelo piloto 43-GR. Las variaciones de expansores fueron diseñadas variando sólo un componente del actual para poder establecer comparaciones según el desempeño de cada uno.

Se tomaron 5 muestras de baterías por variación de expansor. A todas las baterías se les realizó pruebas de capacidad de reserva para comprobar su adecuada formación.

De las 5 baterías, a tres se le realizaron pruebas de Aceptación de Carga, para evaluar la recargabilidad del producto y las otras 2 fueron colocadas en Ciclos SAE los cuales son ciclos de vida útil del producto y se establecieron comparaciones entre las distintas variaciones de expansor según los resultados obtenidos de estas pruebas.

De acuerdo a los resultados que arrojaron las pruebas, se determinó las diferencias entre los tipos de expansores formulados.

Se determinó el expansor que proporcionó un mejor desempeño de la batería, en referencia a la recargabilidad y vida útil y se establecieron planes futuros de ensayos en los expansores, ya que este trabajo sirve como base a proyectos futuros de la empresa, en esta área.

III.1- Procedimiento Experimental

A continuación se especifican los procedimientos a seguir durante la ejecución de las experiencias realizadas en este trabajo de investigación:

III.1.1.- Producción de las placas para las baterías

- ✓ A las rejillas obtenidas de la laminadora, se les realizó la prueba de peso muerto para determinar la resistencia mecánica que ésta necesita, ya que será sometida a diferentes procesos en la manufactura de las baterías.
- ✓ En la etapa de inspección de la línea de producción inicialmente en la etapa de empastado, se tomaron muestras del plomo en polvo que entra a los mezcladores para realizarle las pruebas de plomo libre y absorción de ácido en el laboratorio de calidad con la finalidad de determinar y verificar que estos parámetros se encuentren en los rangos óptimos para que la pasta a procesar pueda ser utilizada para la fabricación de las placas. Este ensayo se realizó las veces que fue necesario para mantener el nivel de plomo libre en el rango determinado cada vez que se iba a fabricar tanto las placas positivas como las negativas con los distintos expansores.
- ✓ Cuando estaba lista la pasta y antes de ser eyectada para empastar las rejillas fue necesario realizarle las pruebas de peso cúbico, para determinar las características de la pasta como densidad aparente y dureza (plasticidad).
- ✓ A todas las placas fabricadas se les realizó la prueba de humedad para verificar que se encontraban en el rango óptimo, ya que podrían deteriorarse fácilmente de manera de asegurar que podían ser utilizadas para la manufactura de las baterías de prueba.

- ✓ Luego que se fabricaron las placas positivas y estas son paletizadas, se realizó un perfil de curado en los hornos de curado y secado para monitorear que este proceso se dé completamente. Básicamente se midió la temperatura del medio y la temperatura en el seno de la placa, luego estos valores se graficaron en función del tiempo y se corroboró que esta etapa fue satisfactoria. Esta prueba se realizó sólo a las positivas de manera de evitar variación alguna en esta placa ya que fue la misma para todos los tipos de placas negativas.

- ✓ Una vez secadas las placas se les volvió a realizar la prueba de humedad y su resultado fue menor al 2%, al mismo tiempo se les realizó la prueba de plomo libre nuevamente y el resultado fue menor al 1% en todos los casos. Al cumplir con estos requerimientos se garantiza que las placas fueron secadas correctamente.

III.1.2.- Ensamblaje de las baterías para las pruebas

- ✓ Posteriormente se inspeccionó la línea de armado de grupos para garantizar que los grupos han sido correctamente ordenados y ensamblados en las cajas. Se verificó que a las baterías se les coloquen de manera efectiva tanto las tapas como los bornes.
- ✓ Luego se procedió a identificar las baterías para distinguirlas del resto al momento de ser llevadas a las mesas de carga.
- ✓ Luego las baterías fueron llenadas con el electrolito y se verificó que este posea la gravedad específica acorde con el modelo de baterías 43 GR, la misma debe ser de 1,230.
- ✓ Se verificaron los programas de carga y de manera de monitorear que se cumplió el proceso de carga de manera efectiva, se realizó un perfil de formación en el cual se tomaron datos de voltaje, temperatura del electrolito, y temperatura del agua de enfriamiento durante todo el proceso de formación de las placas mediante el uso del equipo DATA LOGGER 3000 MMS.
- ✓ Al terminar los programas de carga se le realizó la prueba de alta descarga en un corto tiempo para determinar que la batería fue formada correctamente. El valor mínimo de voltaje para la batería 43 GR debe ser de 12.6V.

III.1.3.- Preparación de las baterías 43 GR y ensayos en el laboratorio

- ✓ Para evitar variaciones en el electrolito, las baterías fueron niveladas mediante el uso de galgas para que cada vaso posea el mismo volumen de electrolito y de ser necesario su densidad se reguló con ácido de gravedad específica 1.260 para mantenerla en un rango óptimo, esta la podemos medir gracias al densímetro Anton Paar.
- ✓ A todas las baterías se les realizó el ensayo de capacidad de reserva para comprobar su adecuada formación, luego fueron cargadas de manera de devolverle la carga que se les retiró en este ensayo. Para que se le realicen los ensayos principales de este trabajo de investigación fue necesario que esta prueba sea superada lo que indica que se realizó hasta que la batería de un resultado mínimo de 85 min, ya que es un parámetro muy importante de la batería.
- ✓ A un grupo seleccionado de las baterías se les realizó el ensayo de Aceptación de Carga donde se evaluó la recargabilidad del producto mediante el uso de los cargadores BITRODE, cabe destacar que para realizar este ensayo se llevó a cabo una previa preparación de la batería ya que esta prueba simula una condición de trabajo determinada.
- ✓ Al otro grupo restante de baterías se les realizaron los ensayos de Ciclos donde se evaluó la vida del acumulador mediante condiciones de trabajo extremas, cargas de 25 amp. por 10 min seguido de descargas de 25 amp. por 4 min, un reposo de 1 min y se repite el ciclo 430 veces dando como resultado 5 días de ensayo por semana a una temperatura de 75°C.
- ✓ Cada vez que se culminó una semana de Ciclos SAE se realizó la prueba de rendimiento en el arranque de manera de saber hasta que momento la batería podía seguir suministrando energía, es decir, hasta cuando culminaba la vida del acumulador.

Luego de culminados los ensayos en el laboratorio, se establecieron comparaciones entre los expansores mediante el análisis de las gráficas y tablas generadas en las pruebas tanto de aceptación de carga como en los Ciclos SAE, se diferenciaron sus comportamientos y se determinó cual expansor fue el que mejor se comportó en el ensayo respectivo. Según los resultados anteriores se definió el mejor expansor y se propusieron ensayos futuros con estos expansores.

III.2.- Plan de Experiencias

Del diseño de experimentos se determinó que el número de baterías automotrices modelo 43 GR será de 30 baterías de las cuales 18 se les realizaron ensayos de aceptación de carga y a las doce restantes se les aplicaron ensayos de Ciclos SAE.

Los expansores están constituidos por tres compuestos químicos los cuales son:

- ✓ sulfato de bario
- ✓ lignosulfato de sodio (vanisperse)
- ✓ negro de humo

De cada componente se tienen distintas marcas, El total de baterías son 30 y se necesitaron 5 baterías de cada combinación de expansor, entonces fueron 6 distintas combinaciones de expansores de las cuales fueron se eligieron aleatoriamente ya que es el segundo de los principios básicos del diseño de experimentos. Los expansores formulados fueron los mostrados en la siguiente tabla:

Tabla N° 3.- Variaciones de Expansor para fabricación de las Baterías.

<i>Componente del expansor</i>	<i>Negro de Humo</i>			<i>Vanisperse</i>			<i>Sulfato de Bario</i>	
	<i>Degussa</i>	<i>Vulcan</i>	<i>Monarch 580</i>	<i>A</i>	<i>HT</i>	<i>Vanillex</i>	<i>Blanck-fice</i>	<i>Submicro</i>
<i>A (actual)</i>	✓			✓			✓	
<i>B</i>	✓			✓				✓
<i>C</i>	✓				✓		✓	
<i>D</i>	✓					✓	✓	
<i>E</i>		✓		✓			✓	
<i>F</i>			✓	✓			✓	

Fuente: Elaboración Propia

La matriz de experimentos resultantes es reflejada en la siguiente tabla:

Tabla N° 4.- Matriz de Experimentos

<i>Tipo de Expansor</i>	<i>NÚMERO DE BATERÍAS</i>		
	Capacidad de Reserva	Aceptación de Carga	Ciclos SAE
<i>A</i>	5	3	2
<i>B</i>	5	3	2
<i>C</i>	5	3	2
<i>D</i>	5	3	2
<i>E</i>	5	3	2
<i>F</i>	5	3	2

Fuente: Elaboración Propia

Las pruebas se realizaron por lotes, de manera de cumplir con el tercer principio básico del diseño de experimentos. La tabla obtenida es la siguiente:

Tabla N° 5.- Tipos de Ensayos por lotes de Baterías

Lote	<i>Batería</i>	<i>TIPO DE PRUEBA</i>		
		Capacidad de reserva	Aceptación de carga	Ciclos SAE
<i>1</i>	A	✓	✓	
	B	✓	✓	
	C	✓	✓	
	D	✓		✓
	E	✓	✓	
	F	✓		✓
<i>2</i>	A	✓	✓	
	B	✓	✓	
	C	✓		✓
	D	✓	✓	
	E	✓		✓
	F	✓	✓	

Fuente: Elaboración Propia

Continuación Tabla N° 5.- Tipos de Ensayos por lotes de Baterías

Lote	Batería	TIPO DE PRUEBA		
		Capacidad de reserva	Aceptación de carga	Ciclos SAE
3	A	✓		✓
	B	✓		✓
	C	✓	✓	
	D	✓	✓	
	E	✓	✓	
	F	✓	✓	
4	A	✓	✓	
	B	✓	✓	
	C	✓	✓	
	D	✓	✓	
	E	✓	✓	
	F	✓	✓	
5	A	✓		✓
	B	✓		✓
	C	✓		✓
	D	✓		✓
	E	✓		✓
	F	✓		✓

Fuente: Elaboración Propia

El número de baterías para las distintas pruebas fueron realizadas también aleatoriamente, a su vez, se puede ver que de cada tipo de expansor, 3 baterías se les realizó las pruebas de Aceptación de Carga y 2 se les realizó Ciclos SAE de manera de cumplir con el primer principio básico del diseño de experimentos el cual es repetitividad o reproducibilidad.

CAPITULO IV**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos de las pruebas realizadas a las baterías 43 GR ensayadas en el Laboratorio de Calidad, con los cambios implementados en sus expansores para la evaluación de la recargabilidad. Principalmente se discutirán los resultados de capacidad de reserva y aceptación de carga por expansor, luego se expondrá la discusión de los resultados obtenidos en las pruebas de Ciclos SAE y por último el estudio estadístico.

IV.1.- Resultados Eléctricos de las Baterías Ensayadas

Luego de que las baterías son formadas en las salas de carga se le efectuaron los ensayos necesarios para determinar la influencia de la formulación de distintos expansores en la recargabilidad de las Baterías 43GR, inicialmente se acondicionaron los acumuladores para realizarle los respectivos ensayos eléctricos, principalmente se nivelaron los niveles del ácido dentro de las celdas para garantizar que cada una posea el mismo volumen de manera que no estén inundadas ni secas, luego se esperó que alcancen la temperatura de ensayo y se realizaron las pruebas de Capacidad de Reserva, las cuales arrojaron los siguientes resultados en la tabla N°6, expresados para los distintos tipos de expansores:

IV.1.1.- Ensayos de Capacidad de Reserva

Tabla N° 6.- Valores iniciales de Capacidad de Reserva de las 30 baterías.

Lote	Expansor											
	A		B		C		D		E		F	
	min	V	min	V	min	V	min	V	min	V	min	V
1	41.2	12.44	47.5	12.46	47.6	12.46	47.4	12.43	51.25	12.49	44.66	12.47
2	45.5	12.42	46.8	12.45	48.0	12.44	48.6	12.44	49.5	12.47	49.20	12.45
3	49.2	12.60	55.3	12.70	56.4	12.65	54.2	12.67	52.3	12.62	39.45	12.60
4	101	12.89	101	12.92	85.2	13.0	100	12.92	85.2	12.98	91.89	12.89
5	95.1	12.75	93.2	12.65	97.2	13.0	90.0	12.61	96.15	12.80	90.2	12.65

Como se aprecia en la tabla anterior, los resultados de las capacidades de reserva no son satisfactorios ya que los mismos al menos en los tres primeros lotes están por debajo del valor nominal el cual es 85 min, lo que implica que estas baterías requieren de al menos un ciclo de carga y descarga adicional para lograr alcanzar su máxima capacidad. Si bien los programas de carga están diseñados para que la batería no se forme en un 100%, en teoría los programas de carga deben estar diseñados para que la batería cumpla con un 85-95% de eficiencia al finalizar el proceso de carga.

En los lotes 4 y 5 no ocurre lo mismo ya que los acumuladores sufrieron un tratamiento un poco distinto que en los primeros lotes, el cual será explicado en las siguientes secciones de la discusión de resultados.

Debido al comportamiento de la capacidad inicial, se procedió a recargar las baterías siguiendo procedimientos establecidos por el Departamento de Calidad de la empresa, con la intención de determinar la capacidad de reserva final del producto. Al realizar los ajustes correspondientes se obtuvieron los siguientes resultados en la tabla N°7:

Tabla N° 7.- Valores Finales de Capacidad de Reserva de las 30 baterías.

Lote	Expansor											
	A		B		C		D		E		F	
	min	V	min	V	min	V	min	V	min	V	Min	V
1	95.6	12.73	85.6	12.74	98.2	12.74	84.4	12.78	86.02	12.74	82.3	12.73
2	100	12.86	91.2	12.83	108	12.86	98.1	12.86	79.07	12.83	82.13	12.82
3	103	12.89	90	12.92	105	13	96	12.9	85	12.98	81	12.89
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Al observar los resultados se cumple con el principal requisito para realizarse los ensayos de recargabilidad y ciclos SAE. Al ser superadas las capacidades de reserva y su eficiencia es cercana al 100% (85 min), se está garantizando la correcta formación de las placas en las baterías. En comparación con la tabla N°6, la tendencia de los resultados es al aumento conforme se incrementa la carga suministrada y los ciclos de carga descarga. Notablemente los valores del Voltaje son satisfactorios ya que se encuentran por encima del nominal, indicando el buen estado de carga de las baterías.

Por otro lado cada batería de un lote fue ensayada al mismo tiempo y en cargadores distintos elegidos al azar, para evitar y/o disminuir los errores experimentales y garantizar un buen diseño de experimentos.

Cabe destacar que para efectos comerciales si salen con la carga mínima necesaria ya que estas están destinadas a terminarse de formar en el vehículo, pero para poder ser usadas como elementos para este trabajo de investigación es necesario que estén formadas al máximo.

El cálculo de la carga adicional para las baterías no es arbitrario. El criterio usado es que una vez que se le realiza el ensayo de capacidad de reserva, a los resultados menores al nominal, se le calcula cuanto se le debería adicionar para cargarlo al 30% (valor arbitrario) por encima de su capacidad de reserva nominal, luego a todas las baterías se les adiciona la misma cantidad de energía para que no haya variación con respecto a que alguna reciba mas carga que otra. El cálculo se realiza de la siguiente manera:

Si la batería dio un resultado de capacidad de reserva (CR) de 85 min, entonces:

CR: 85 min

Corriente de descarga: 25 amp

$$\text{amp} - h = 25\text{amp} * 85 \text{ min} * \frac{1h}{60 \text{ min}}$$

$$\text{amp} - h = 35.41\text{amp} - h,$$

$$\text{amp} - h_{\text{carga}} = 1.30 * \text{amp} - h_{\text{descarga}}$$

$$\text{amp} - h_{\text{carga}} = 1.30 * 35.41\text{amp} - h = 46.03\text{amp} - h$$

Corriente de Carga: 6 Amp

$$\text{amp} - h_{\text{carga}} = \frac{46.03\text{amp} - h}{6\text{amp}} = 7.67h .$$

En caso de que la batería no llegue a los 85 min de capacidad de reserva, el cálculo para la recarga se hace con 85 min como si lo hubiese pasado. De lo contrario, si pasa la prueba la recarga se efectúa con el valor de capacidad de reserva obtenido.

IV.1.2.- Ensayos de Aceptación de Carga

Resultados Individuales por Expansor

Una vez que se acondicionaron los acumuladores según la norma AT-LAB-007 del Laboratorio de Calidad de Acumuladores Titán C.A, se realizaron los ensayos de aceptación de carga.

Cabe destacar que el ensayo se realizó para un periodo de 2 horas para poder observar el comportamiento de los acumuladores a lo largo del ensayo, en este tiempo las baterías recibían una carga a voltaje constante e igual a 14.4 V, ya que según la norma el ensayo debería realizarse durante 10 min. Los resultados obtenidos fueron:

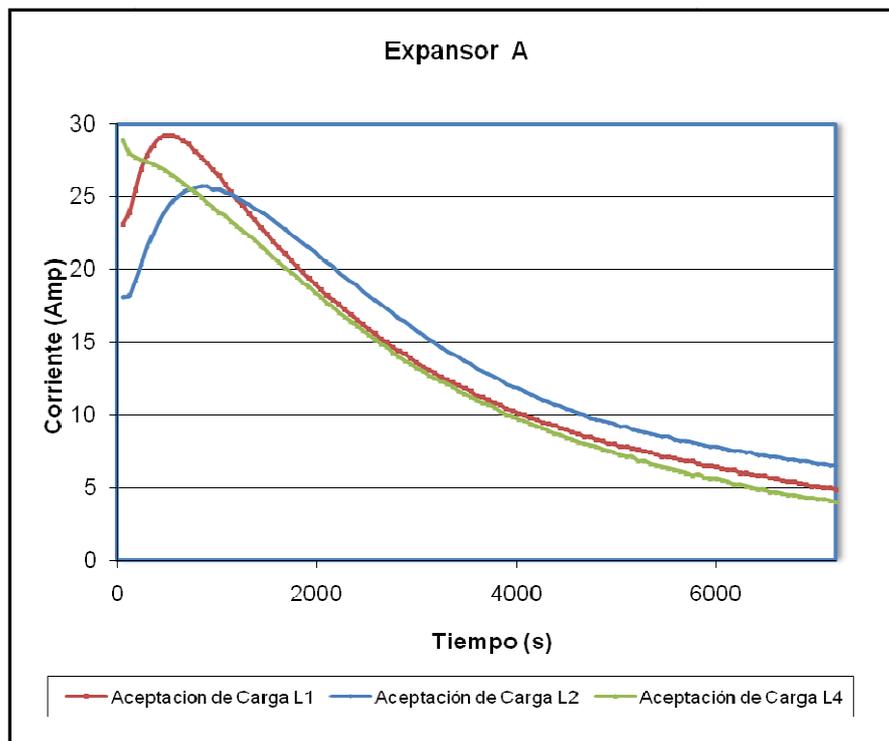


Figura N° 6.- Aceptación de Carga de Baterías con Expansor Actual A

Cuando la prueba es comenzada se nota que la rata de corriente es alta por un período de tiempo corto, hasta que el voltaje de la batería se incremente. Cuando esto ocurre la corriente de carga de la batería comienza a descender poco a poco y al final

del período de carga la corriente de la batería está por debajo de 10 amperios (en la mayoría de los casos). Para evaluar cual es el mejor desempeño de la batería mediante este tipo de ensayo hay que notar el área bajo la curva que cada una tiene, en efecto, la mejor batería o la que mejor acepta la carga es aquella que posee un pico más alto y desciende más rápido.

Al observar la Figura N°6, se nota que el acumulador que mejor aceptó la carga fue el evaluado en el lote 1, ya que cumple con los requisitos anteriores. Cabe destacar que todos los acumuladores sufrieron el mismo tratamiento y preparación para su ensayo, además el ensayo fue hecho en el mismo cargador.

El acumulador evaluado en el 4to lote tiene un comportamiento diferente y fue debido a una modificación en la metodología experimental. Todos los acumuladores ensayados en el 4to lote tuvieron el mismo comportamiento por lo que al ser alejado de lo esperado ese lote no se tomará en cuenta para el análisis de resultados, ya que su alteración es muy significativa.

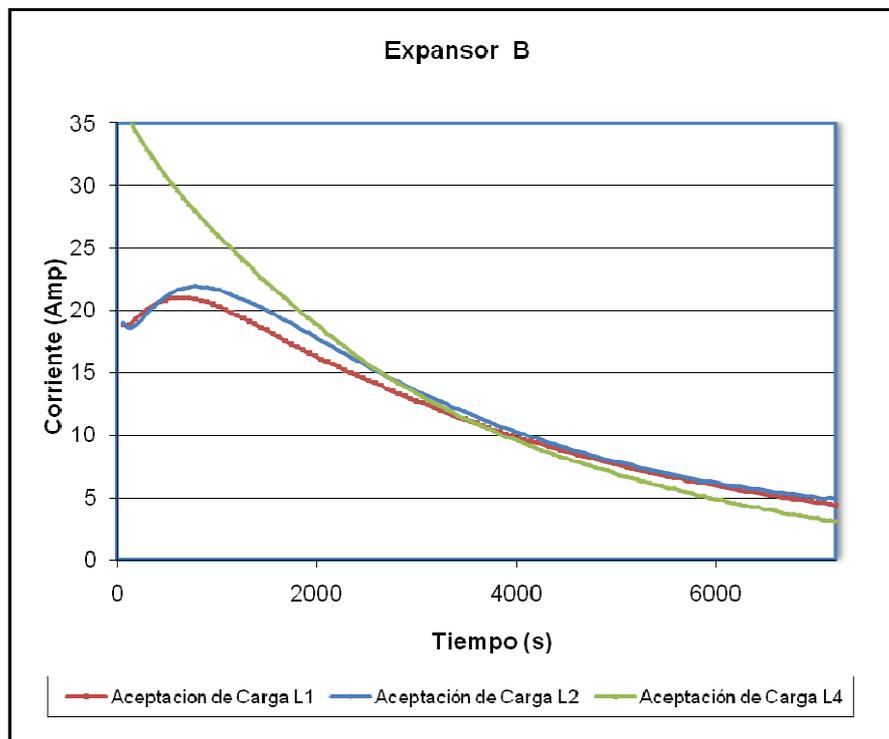


Figura N° 7.- Aceptación de Carga de Baterías con Expansor B

Al observar la Figura N°7, se nota que en los dos primeros lotes las baterías tuvieron comportamientos similares, mientras que en el lote 4, debido a los cambios metodológicos empleados no se obtuvo el resultado esperado por lo que este último no se tomará en cuenta.

Por otro lado se puede notar que el desempeño de este expansor es menos eficiente con respecto al actual, ya que su pico no excede de los 22 amp. indicando que el área bajo la curva es mucho menor que el expansor actual ya que este está cercano a los 30 amp.

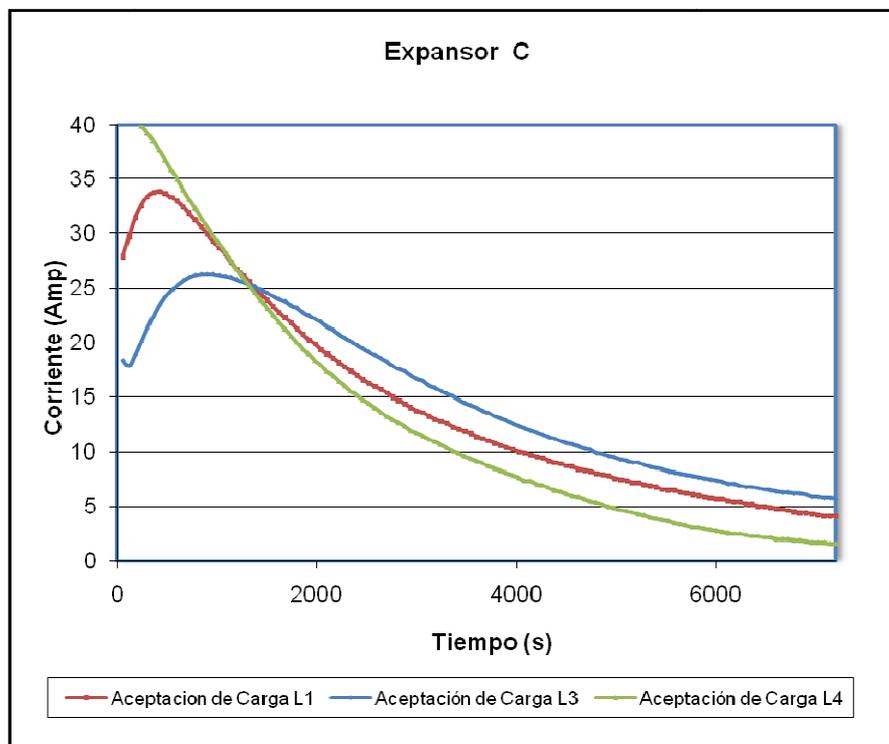


Figura N° 8.- Aceptación de Carga de Baterías con Expansor C

En la Figura N°8, se tiene que el desempeño del expansor C en el primer lote es más destacado que en el tercer lote, así mismo dicho acumulador alcanza amperajes mayores que los expansores antes evaluados, su pico es más alto y desciende de manera más rápida que los anteriores. Indicando que acepta mayor cantidad de carga más rápido, es decir, tiene una recargabilidad más eficiente.

Al igual que los otros expansores evaluados en el cuarto lote, no se tomará en cuenta este resultado ya que se aleja radicalmente del comportamiento esperado ya que no posee el domo característico de este tipo de ensayos, más bien da un indicio de que la batería se encontraba previamente cargada, por lo que se hace necesario la evaluación del 4to lote de baterías para determinar el porqué de los resultados erróneos.

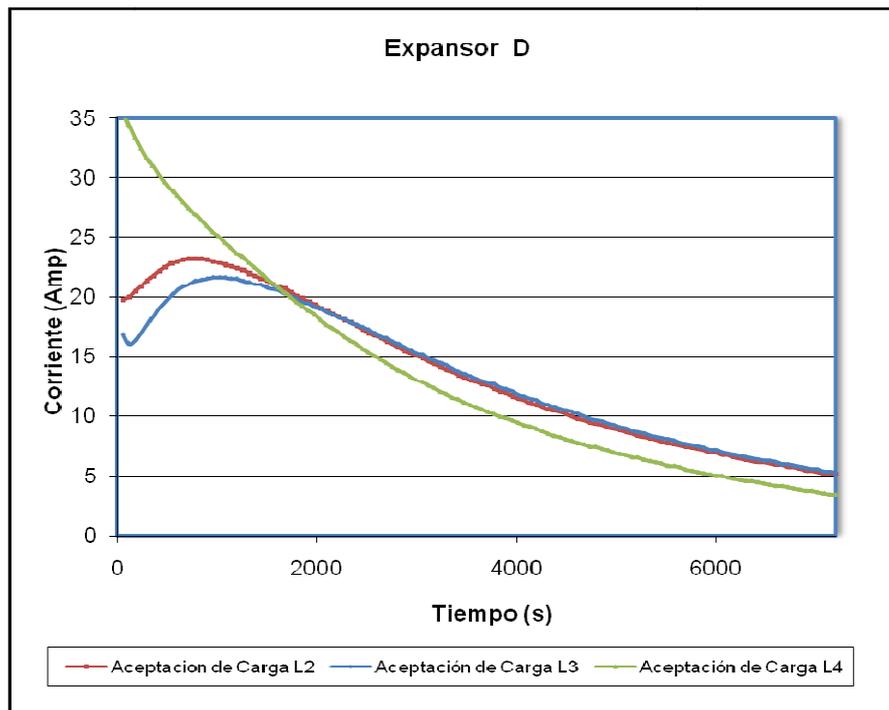


Figura N° 9.- Aceptación de Carga de Baterías con Expansor D

En la Figura N°9, se observa como el expansor D tiene un desempeño menos eficiente que los demás expansores evaluados ya que la curva obtenida en los lotes 2 y 3 es menos pronunciada en comparación con el expansor actual y con el expansor C que ha dado los mejores resultados. Los valores de carga más altos que aceptaron ambos acumuladores son de 23 amp. Adicionalmente, tienen comportamientos similares lo que implica que para este caso los errores experimentales son poco relevantes ya que fueron evaluadas en distintas fechas. Por otro lado, al igual que los demás acumuladores evaluados en el lote N°4, no serán tomados en consideración para los resultados finales.

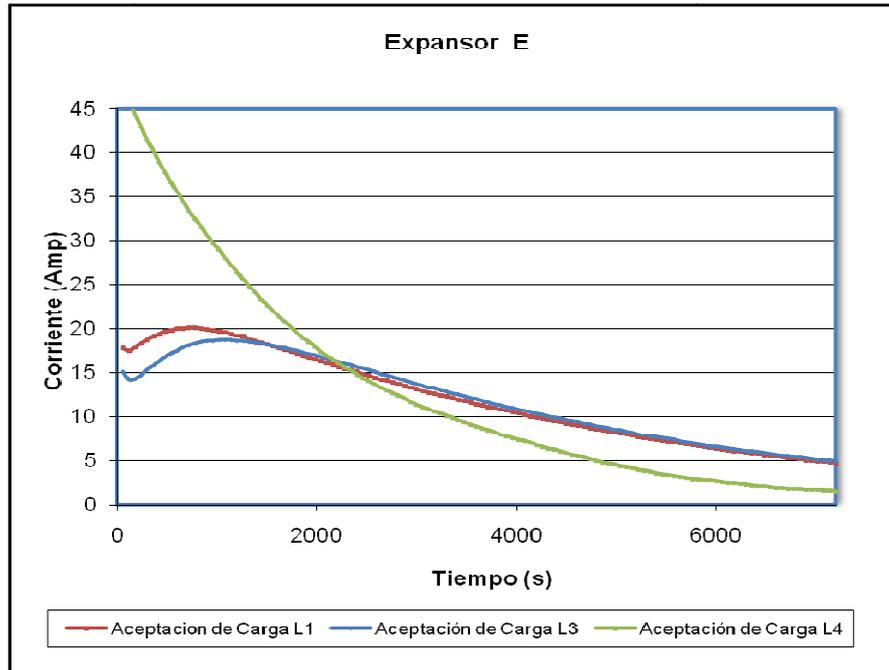


Figura N°10.- Aceptación de Carga de Baterías con Expansor E.

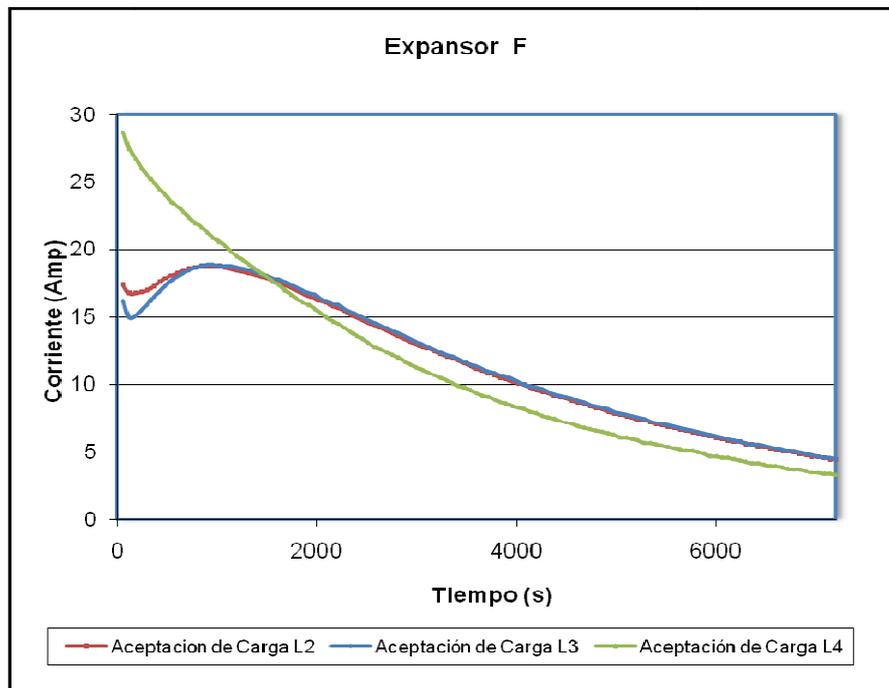


Figura N°11.- Aceptación de Carga de Baterías con Expansor F

En las Figuras 10 y 11, se aprecia el bajo desempeño de los expansores E y F ensayadas en Aceptación de Carga, en ambos expansores el máximo amperaje de carga que aceptan es aproximadamente 20 amp. En comparación con los expansores anteriores son los que poseen la menor capacidad de recargabilidad.

Básicamente estos dos expansores se diferencian de la formulación del actual en el Negro de Humo, componente que sólo es usado para diferenciar las placas en formación pero no tienen un efecto significativo sobre la recargabilidad del acumulador. En ambas figuras no se tomaron en cuenta los valores obtenidos en el lote 4 por la dispersión obtenida en los ensayos.

Resultados Obtenidos en el Cuarto Lote

Cabe destacar que este cuarto lote sufrió cambios en la metodología experimental para poder comparar criterios de experimentación reportados en la bibliografía y propios del investigador de este trabajo. Dichos cambios son explicados a continuación:

- ❖ Las baterías C y D pasaron la prueba de capacidad de reserva el día 10-01-08, como las restantes no la pasaron se recargaron y se repitió el ensayo. Este proceso se realizó 3 veces a las que no pasaron la prueba hasta que se logró el objetivo.

Según los principios básicos del diseño de experimentos, todas las réplicas deben ser evaluadas de la misma manera y aleatoriamente para evitar los errores sistemáticos, pero en este trabajo de investigación se tomó como criterio que para realizar las pruebas de Aceptación de Carga y de Ciclos SAE, es necesario que las baterías pasen la prueba de Capacidad de Reserva ya que esta indica que las mismas han sido completa y correctamente formadas. Por lo que, al no pasar la prueba el resto de las baterías, se les repitió el ensayo solo a estas. Se analizaron los resultados que se obtuvieron luego de esta experimentación y se determinó el efecto sobre los

resultados por el hecho de que algunas baterías sufran un ensayo y otras no, con la finalidad de reducir las pruebas que se les realizan a las mismas para determinar algún fenómeno (capacidad, aceptación de carga, etc.) bien sea por disponibilidad de tiempo y de equipos de ensayo.

Una vez que fueron recargadas las baterías, los resultados en el ensayo de capacidad de reserva son los siguientes:

Tabla N°8.- Valores de capacidad de reserva del lote 4

MODELO	Voltaje inicial	Grav.Espec.I	Cap Reserva Exp	Cap. Reserva Teo	% de eficiencia
A	12,89	1,261	101,96	85	119,95
B	12,92	1,255	101,01	85	118,84
C	13	1,264	85,25	85	100,29
D	12,92	1,248	100,21	85	117,89
E	12,98	1,251	85,2	85	100,24
F	12,89	1,267	91.89	85	108.12

- ❖ Las Baterías C y E pasaron la prueba en el valor mínimo deseado lo que indica que las otras que están muy por arriba tenían mucho mas carga por lo que al ser estas descargadas al 80% de la Capacidad de Reserva quedarán con más carga que las C y E.
- ❖ Las pruebas de Aceptación de Carga de las baterías C y E fueron hechas el jueves 17-01-08 en ese mismo día el resto de las baterías pasaron el ensayo de Capacidad de Reserva.
- ❖ Al resto de las baterías se les realizó la Aceptación de Carga el día viernes 25-01-08 pero éstas fueron enfriadas desde el miércoles 23-01-08.

Los comportamientos de cada uno de los expansores no concuerdan con los resultados anteriores y tampoco se acercan con lo esperado, ya que en este tipo de pruebas las curvas que se obtienen son ascendentes en los primeros minutos del ensayo ya que se supone que las baterías están descargadas y se les está suministrando energía, por ende debe subir la curva de cada una al principio luego se estabiliza cuando llega al pico y desciende porque esta aceptando menos carga debido a que esta cargada. En todas las figuras de Aceptación de Carga, todas las baterías del lote 4, pareciera que ya estuviesen cargadas ya que la tendencia de la curva en todos los casos comienza a descender. Esto da una idea de la alteración que sufren los resultados cuando no se ejecutan los procedimientos a todos los acumuladores por igual.

Al analizar internamente las baterías para poder determinar que ocurrió en este caso se tiene que:

- ❖ La temperatura y densidad de las celdas centrales de las baterías antes del ensayo de Aceptación de Carga son las mostradas en la tabla N°9:

Tabla N° 9.- Temperatura y Densidad antes del ensayo del lote 4.

Bateria	A		B		C		D		E		F	
CELDAS	C3	C4										
G.E. (g/cm ³)	1,191	1,189	1,195	1,197	1,187	1,185	1,211	1,195	1,231	1,232	1,195	1,197
Temp (°C)	0	0	1	1	0,5	0,5	1	1	1,1	1,1	0,7	0,7

- ❖ Las temperaturas se mantuvieron en el rango deseado, según la norma.
- ❖ Los valores de las densidades son altos en comparación con los observados con los ensayos anteriores lo que implica que las baterías no estaban descargadas a un nivel deseado, es decir, tenían un nivel de carga más alto que el requerido, por ello su comportamiento y tendencia en la gráfica de aceptación de carga en estos últimos ensayos. Este nivel de carga también puede corroborarse ya que al notar los resultados de capacidad de reserva

varias de ellas arrojaron valores muy altos debido a las 3 cargas que se les adicionaron de manera que pudiesen pasar dicho ensayo.

- ❖ En cuanto al cargador no se presume que hayan errores ya que se uso el mismo cargador para todas las pruebas y el programa no varía.
- ❖ En este lote de baterías se puede notar la alteración de los resultados cuando no se les realiza los mismos tratamientos a todos los acumuladores por igual, esto ocasiona que unos queden con mayor carga que otros y al efectuar la prueba no se puede determinar si fue sinceramente la influencia del expansor en la variabilidad de los resultados, violando así mismo uno de los principios básicos del diseño de experimento el cual es el análisis por bloques.
- ❖ Es recomendable realizar nuevamente el ensayo o en su defecto hacer un análisis estadístico para determinar que no se debería tomar en cuenta estos últimos resultados para el análisis final de los resultados, ya que se encuentran considerablemente alejados del comportamiento normal.

Resultados Finales de Aceptación de Carga

Una vez que tenemos todos los resultados de las pruebas de aceptación de carga se procede a promediar los resultados obtenidos de cada modelo de expansor para determinar de manera más clara cuál es el expansor que tuvo un mejor perfil y capacidad de aceptar carga. Los resultados obtenidos son los siguientes:

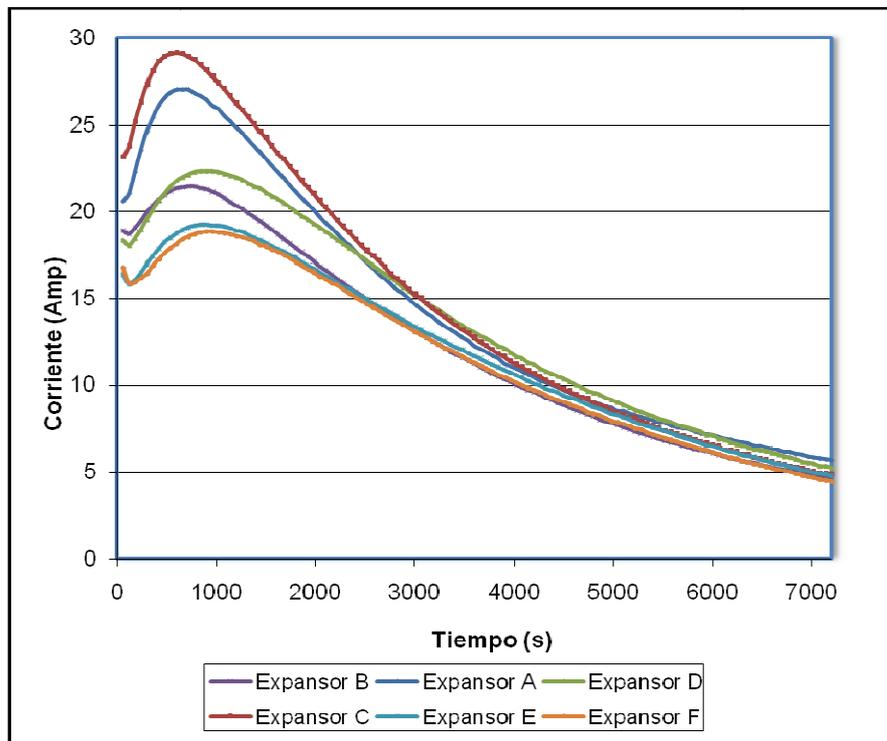


Figura N° 12.- Aceptación de Carga final promedio.

En la Figura N°12, se puede observar y determinar que el expansor que mejor acepta la carga es el C, ya que este posee una mayor área bajo la curva que el resto de los expandores evaluados, indicando así que este es el más eficiente. Haciendo una comparación a los 10 min (600s) del ensayo, el cual es el valor referenciado por la norma como el óptimo para realizar el ensayo, el expansor C está 7.2% por encima del expansor A que es el actual. Ambos expandores llegan a su nivel máximo de

energía en el mismo lapso de tiempo y descienden de manera similar a lo largo del ensayo.

Comparando el expansor C con el actual desde el punto de vista de su formulación, se tiene que sólo se diferencian en el Vanisperse HT, el cual está diseñado para incrementar significativamente la vida del electrodo negativo bajo condiciones extremas de trabajo. Este permite una formación de cristales más eficiente y un mejor desempeño de la batería a valores extremos de temperatura.

Este resultado indica que para la evaluación de la recargabilidad de baterías automotrices cuando se introduce una variación en la formulación del expansor, el componente de mayor influencia es el Vanisperse ya que su principal función es la de promover la formación de finos cristales del plomo esponjoso en el proceso de formación y luego preservar la estructura de la gran área superficial de la placa previniendo el rompimiento de los cristales cuando está operando la batería.

Se hace necesario una pequeña comparación entre los expansores C y A en el ámbito económico, se debe determinar si esta diferencia es relevante con respecto al precio de los dos tipos de Vanisperse para saber si realmente se debería implementar dicho cambio en la producción actual de las baterías automotrices.

Al observar la Figura N°12, se tiene que en un segundo plano con comportamientos más o menos similares se encuentran los expansores B y D, expansores que siempre estuvieron con el segundo mejor comportamiento cuando se hicieron los análisis por lotes, al compararlos con el expansor C, tomando como referencia el amperaje a los 10 min, este último está por encima 26.75% y 25.21% que los anteriores respectivamente. En un tercer plano se encuentran los expansores E y F los cuales resultaron ser los que presentaron menores niveles de aceptación de carga para este tipo de ensayos debido a sus bajos niveles de amperaje.

IV.1.3.- Ensayos de Ciclos SAE

Una vez que se realizan los ensayos de capacidad de reserva, se les devuelve la carga que estos pierden durante este ensayo y luego se deben realizar los ensayos de ciclos sae. Estos ensayos consisten en cargas y descargas continuas y sucesivas aplicadas a un acumulador automotriz sumergido en un baño de agua a 75 °C. Las cargas son de 6 amperios durante 10 minutos, se reposa durante 1 seg, luego ocurren las descargas de 25 amperios durante 4 minutos. Lo explicado anteriormente es un ciclo, semanalmente ocurren 430 ciclos. Luego que terminan los 430 ciclos, se realiza la prueba de rendimiento en el arranque y se determina la capacidad del acumulador de proporcionar 500Amp durante 30 seg. Si esto ocurre se está garantizando que el acumulador puede seguir proporcionando energía.

Así mismo en este tipo de ensayo se determinará el factor de recargabilidad, el cual es una relación entre la corriente de carga y descarga de un ciclo. Este factor nos da una idea de la capacidad que posee la batería de recargarse rápidamente luego de que ha sido descargada. Aunado a esto con el número de ciclos se puede determinar que expansor proporcionó una mayor vida al acumulador, y al relacionarlo con el factor de recargabilidad se puede determinar cual tipo de expansor es capaz de recargarse más rápido al mismo tiempo se puede saber la durabilidad del mismo.

Para calcular el factor de recargabilidad se divide los Amperios-hora de la corriente de descarga entre los Amperios-hora de la corriente de carga de un ciclo y se multiplica entre 100, para ello se emplea la siguiente fórmula:

$$FR=(\text{Amp-h DESC}/\text{Amp-h CHR})\cdot 100$$

Los datos de las corrientes de carga y descarga en Amperio-hora los proporciona el programa LCN visual el cual lleva los registros de las pruebas del laboratorio de calidad de Acumuladores Titan C.A.

Primer Lote de Baterías en Ciclos SAE

Se inspeccionaron doce Baterías 43-GR; fabricadas con placas Sovema, con compresión de placas en rodillo y sometida al ensayo de ciclos SAE-J240. Todas las baterías fueron fabricadas con cambios en la formulación del expansor. Durante el ensayo, las baterías tuvieron el siguiente comportamiento:

Tabla N° 10.- Ensayos de Ciclos SAEJ240 lote 1

Ciclo SAE J240 a T: 75° C			Modelo 43-GR			
batería	CR(min)	Fecha	21-11-07	28/11/07	05/12/07	12/12/07
A	103.2	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,80	9,64	8,49	6,23
B	90	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,49	8,11	7,76	1,96
C	108.13	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,92	9,76	9,43	4,48
D	84.36	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,42	9,04	8,40	3,57
E	79.07	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,70	9,52	9,04	2,64
F	82.3	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,60	9,28	8,89	4,14

Al observar la Tabla anterior, todas las baterías soportaron 1720 ciclos de carga y descarga continuos. La batería que posee el expansor C en todos los ensayos de rendimiento en el arranque obtuvo mayores voltajes finales, a pesar de que todas duraron el mismo número de ciclos, el comportamiento de este fue mejor, ya que al tener mayores voltajes por ende tendrá mayores factores de recargabilidad.

Un aspecto muy importante por el cual las baterías no soportaron un mayor número de ciclos, es que fallan por problemas de las placas positivas. El problema radica en que estas sufren de corrosión el cual afecta directamente la resistencia de la placa y la capacidad de recibir y dar carga. Cabe destacar que si no fuera por la falla de la placa positiva, se esperaría que las baterías con las mejores aceptaciones de carga debieran dar mejores resultados en los ciclos SAE, ya que se está evaluando la

recargabilidad de las baterías por distintos métodos indirectos al introducir un cambio en la formulación del expansor.

Segundo Lote de Baterías en Ciclos SAE

Durante el ensayo, las baterías tuvieron el siguiente comportamiento:

Tabla N° 11.- Ensayos de Ciclos SAEJ240 lote 2

Ciclo SAE J240 a T: 75° C			Modelo 43-GR			
batería	CR(min)	Date	24-03-08	31/03/07	07/04/08	14/04/08
A	95	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,65	9,56	9,14	7,10
B	93	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,38	9,28	9,15	7,00
C	97	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,32	9,28	9,04	6,83
D	90	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,57	9,39	9,12	6,84
E	56	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,31	9,17	8,88	6,53
F	90	Ciclos	430	860	1290	1720
		Voltaje	9,41	9,26	8,88	6,51

Al igual que en los ensayos anteriores las baterías evaluadas en ciclos sae duraron 1720 ciclos. Otro punto importante es que los valores de capacidad de reserva de este segundo lote fueron obtenidos en el primer ensayo y no se hizo necesario la repetición del mismo. Esto se debió a que antes de estas ser evaluadas en el laboratorio, se les proporcionó una carga de dos horas adicionales en su proceso de formación debido a un imprevisto ocurrido en la sala de carga por un apagón de luz inesperado y se les adicionó dicho tiempo para evitar que no se hayan formado adecuadamente.

Entre ellas existe un perfil de voltajes finales de la prueba de rendimiento en el arranque en el que a simple vista no se puede determinar, sino que se hace necesario un análisis gráfico para determinar comportamientos. A diferencia de los lotes anteriores los voltajes finales de la prueba exactamente en la última semana son

mucho mayores que los anteriores y esto se debe a que las baterías de este lote fueron cargadas durante 2 horas adicionales en el momento de su formación (primera carga) antes de ser evaluadas en el laboratorio. Es posible que si se le implementa un poco más de carga en dicho punto del proceso, las baterías podrían soportar ciclos adicionales ya que los voltajes finales no estaban muy alejados del voltaje de corte de la prueba el cual era de 7,2 V.

El perfil de Voltajes finales en la prueba de rendimiento proporcionará una mejor visión del comportamiento de los expansores, para realizarlo es necesario promediar dichos voltajes para cada acumulador en ambos ensayos y poder obtener una mejor visión acerca de su desempeño.

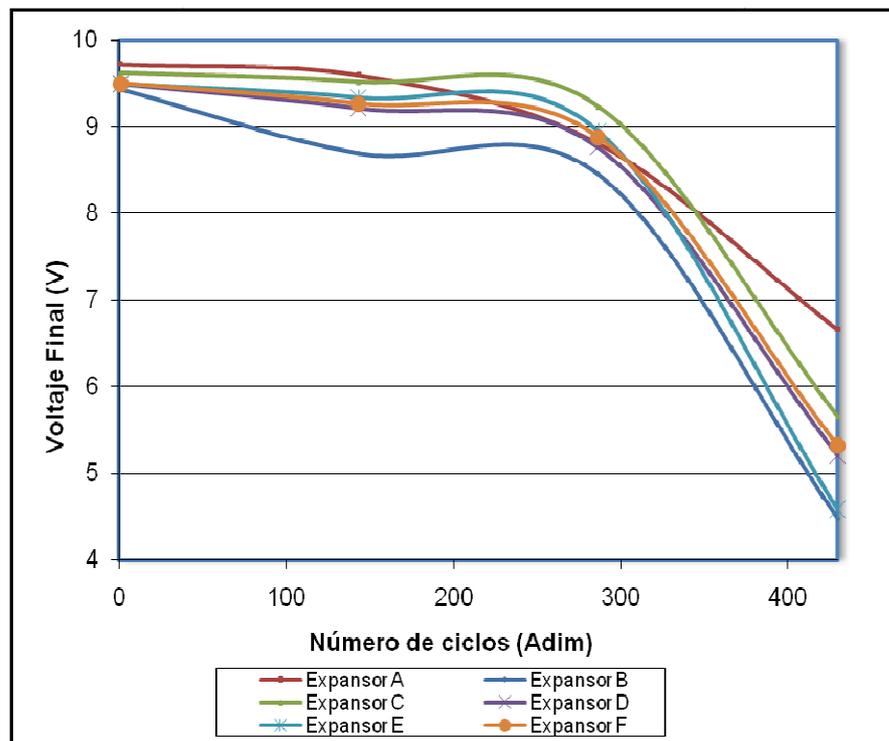


Figura N° 13.- Voltajes Finales en Rendimiento del Arranque (Ciclos SAE.)

Al observar el gráfico anterior se puede notar que los expansores que tienen un mejor desempeño son el A y el C debido a que sus perfiles están por encima de los demás, a pesar de que no están tan alejados del resto, estos perfiles indican que ambos

expansores poseen mayor capacidad de recargarse ya que sus voltajes fueron más altos. A pesar de este resultado se hace necesario un estudio más a fondo para determinar cuál de estos es el mejor, dicho estudio es realizado con el cálculo del factor de recargabilidad.

Para evaluar y permitir determinar qué tipo de expansor es el que le da una mejor rata de carga-descarga al acumulador es necesario calcular los factores de recargabilidad y graficarlos en función del número de ciclos. El análisis a dicha gráfica similar al de aceptación de carga, ya que el mejor acumulador será el que posea mayor área bajo la curva de su comportamiento, ya que dicha área refleja la relación entre la potencia que puede proporcionar el acumulador y la durabilidad del mismo bajo condiciones de trabajo extremas.

Para realizar dicho análisis es necesario hacer el cálculo de los factores de recargabilidad durante la primera semana de ciclaje donde han transcurrido 430 ciclos ya que es un rango razonable en donde se puede observar los comportamientos de los expansores de una manera más objetiva y minuciosa que si se evaluara los 1720 ciclos ya que sería difícil de apreciar en una gráfica.

Las baterías tuvieron los siguientes comportamientos:

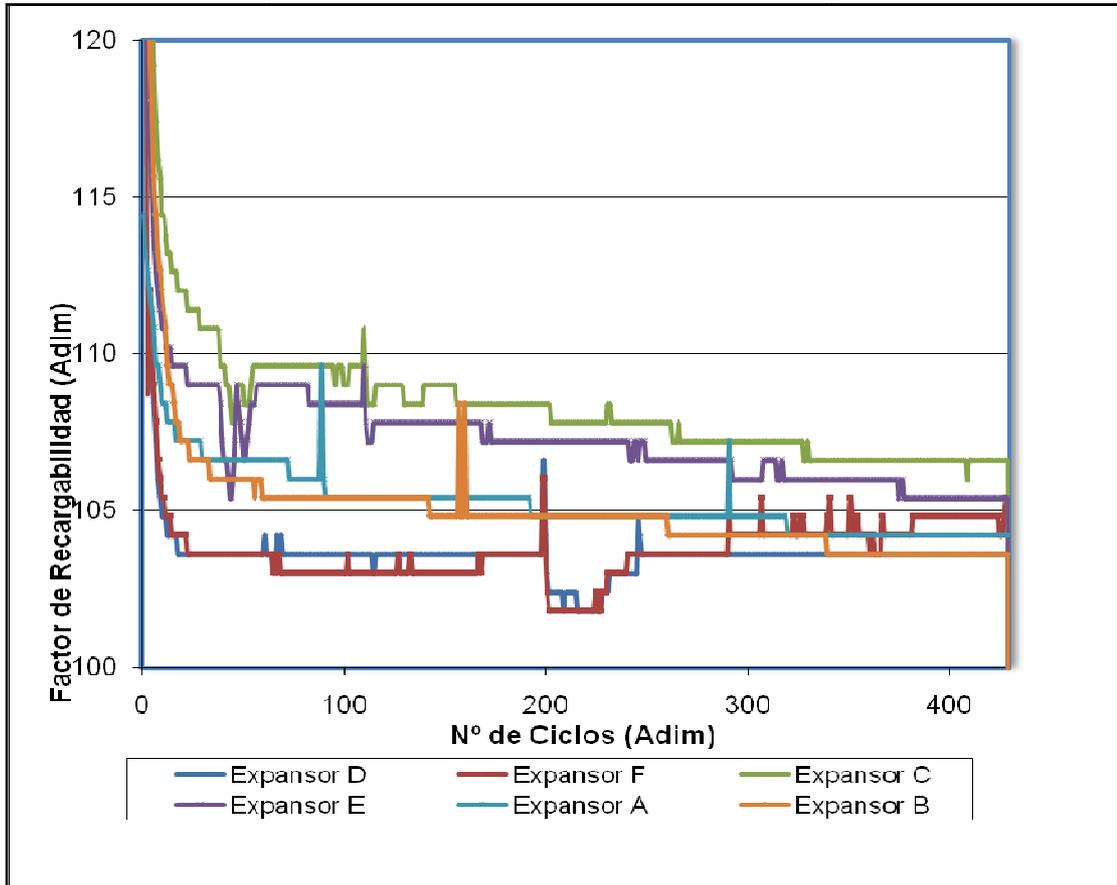


Figura N° 14.- Ensayos de Ciclos SAE (factor de recargabilidad).

Al observar la gráfica se puede notar que el expansor C proporciona al acumulador un mejor perfil ya que este posee el mayor área bajo la curva y como se mencionó anteriormente dicha área simboliza la capacidad que posee la batería para recargarse más eficientemente luego de descargarse a su vez y debido a sus altos voltajes finales en la prueba de rendimiento en el arranque se puede deducir que tiene la posibilidad de durar mayor número de ciclos si se le proporciona alguna carga adicional en su etapa de formación.

Por otro lado al comparar el expansor C con el actual, este proporciona un mejor desempeño que se puede apreciar claramente en la Figura 14, convirtiéndolo una vez más en el expansor ideal para fabricar baterías automotrices del modelo

piloto 43 GR. Así mismo los resultados de esta grafica corresponden con la Figura 13 ya que se notaba que el expansor A y C dieron Voltajes más altos. Luego si vemos al Expansor E en ambas gráficas resultó ser de influente en este tipo de ensayos ya que también presentó un comportamiento óptimo y muy cercano al C.

Analizando los dos principales ensayos realizados en este trabajo de investigación, el expansor C ha sido el que mejor desempeño le da a la batería para realizar trabajo en ambientes extremos ya que el ensayo de Aceptación de Carga se lleva a cabo a $0 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y el de ciclos sae a 75°C .

IV.2.- Análisis del componente del expansor más influyente en la evaluación de la Recargabilidad.

Para determinar la influencia de las formulaciones de los distintos expansores evaluados es necesario enfocarse en los resultados obtenidos en los ensayos de aceptación de carga y de ciclos sae y comparar con el comportamiento del expansor actual.

Por los resultados obtenidos en ambos ensayos se determinó que el expansor con mayor capacidad de aceptar carga, brindar un mejor factor de recargabilidad al acumulador es el C y la diferencia en su formulación es que se usó el Vanisperse HT, el cual actúa como protector del material activo negativo, ya que llega a ser menos reactivo durante la descarga o en circuito abierto previniendo la formación de una película de sulfato de plomo imprevista la cual afecta la conductividad de la placa.

Luego al comparar el actual A con el expansor B, la diferencia en la formulación es el uso del Sulfato de Bario submicro, y este componente es menos influyente ya que se pudo notar la gran diferencia de resultados en los dos ensayos principales de este trabajo de investigación. Con respecto al expansor D el componente que cambia en su formulación es el Vanillex, pero este último no tiene mucha influencia ya que entre los tres Vanisperse el más destacado resultó ser el HT.

En los ensayos de ciclos sae, el expansor B no tuvo mucha diferenciación con respecto al actual, sus comportamientos fueron similares. Por otro lado el expansor D resultó ser menos eficiente que el actual debido a que el Vanillex resultó ser menos eficiente que el Vanisperse A.

Por último los expansores E y F varían solo en el uso del tipo de Negro de Humo. Este componente resulta ser el de menor influencia sobre la capacidad de las placas en comparación a los otros y se justifica ya que su uso tiene la finalidad de ayudar a diferenciar las placas en la formación. Aunque cierta cantidad de Negro de Humo tiene un efecto beneficioso a bajas temperaturas, incrementando levemente la capacidad de las placas, esto tiende a neutralizar la tendencia de un alto voltaje final de carga.

En el caso del Expansor E, para los ensayos de ciclos sae resultó ser más eficiente que el actual pero menos eficiente que el C, Resultado inesperado ya que el componente que varía es el negro de humo y es el menos influente en este tipo de ensayos. Aunque si se analiza desde un punto de vista general en el caso de los ciclos sae no hubo tanta dispersión entre los resultados de todos los expansores, pero si se pudo determinar que el C es el mejor luego de hacer un zoom en la grafica para poder diferenciarlos.

IV.2.1.- Matriz de Selección del Mejor Expansor

Para poder determinar que expansor sería el más adecuado para implementar su uso, es necesaria la evaluación de distintos aspectos importantes que conllevarán a la elección acertada del mejor expansor. Dichos aspectos a evaluar son:

- ✓ Recargabilidad en Aceptación de Carga: Se tomarán los resultados finales obtenidos en aceptación de carga.
- ✓ Recargabilidad en Ciclos SAE: Se tomarán los Resultados finales de los Factores de Recargabilidad en ciclos sae.
- ✓ Resultados en Ciclos: Aunque el número de ciclos fue igual para todos, se evaluará los resultados de los voltajes finales en las pruebas de rendimiento en el arranque.
- ✓ Costos de los Expansores Formulados: Se estimarán los costos de una carga de expansor.

Tabla N° 12.- Costos de Componentes del Expansor

Vanisperse			Sulfato de Bario		Negro de Humo		
A	HT	Vanillex	Blanckfice	Submicro	Degussa	Monarch	Vulcan
3,53 \$/Kg	3,53 \$/Kg	3,26 \$/Kg	0,91 \$/Kg	1,24 \$/Kg	1,51 \$/Kg	1,37 \$/Kg	1,56 \$/Kg

Fuente: Acumuladores Titan CA, 2008.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Influencia de los Componentes del Expansor

Formulación del Expansor: 3.90 kg Vanisperse, 1.40kg Negro de Humo y 9,7 Sulfato de Bario.

Tabla N°13.- Costos de Expansores Formulados

Expansores					
A	B	C	D	E	F
24.70 \$	27.90 \$	24.70 \$	23.65 \$	24.78 \$	24.51 \$

Fuente: Elaboración Propia

Para evaluar los criterios antes expuestos se usará un ítem del 1 al 10, donde los valores más altos son los más favorables con respecto a los tres primeros criterios y los más costosos con respecto al último criterio.

Tabla N° 14.- Matriz de Selección del Mejor Expansor.

Criterios	Expansores					
	A	B	C	D	E	F
Recargabilidad en AC	9	7	10	8	6	5
Recargabilidad en Ciclos SAE	8	7	10	6	9	5
Resultados en Ciclos SAE	10	5	9	7	6	8
Costos de los Expansores	8	6	8	10	7	9
Total	35	25	37	31	28	27

Fuente: Elaboración Propia

Al observar la matriz de selección, se nota que el expansor más adecuado que se recomienda implementar en la línea de producción de baterías automotrices es el C, ya que según dicha tabla, es el más versátil en casi todos los aspectos evaluados.

IV.3.- Validación Estadística de los Resultados.

Para la interpretación de los resultados obtenidos en las distintas pruebas realizadas en este trabajo de investigación, tal y como se dijo en la metodología experimental se realizará un análisis de varianza ANOVA. Inicialmente se empezará con los resultados obtenidos en los ensayos de Aceptación de Carga y luego con los obtenidos en los ciclos SAE.

Aceptación de Carga

Sean las muestras tomadas para los cálculos de Análisis de Varianza:

Tabla N° 15.- Valores de Aceptación de Carga de las 12 baterías ensayadas.

	Expansor					
Lote	A	B	C	D	E	F
1	29.1	21.0	33.0	23.0	20.0	18.3
2	25.0	21.7	25.3	20.6	17.5	18.0

Fuente: Elaboración Propia

Los valores en la tabla anterior fueron obtenidos a los 10 min de ensayo, tal cual y como lo referencia la norma de Acumuladores Titan C.A, ya que es un valor crítico donde mayormente se obtienen los valores más altos de aceptación de carga. Por otro lado no se tomaron los 18 valores ya que se debe recordar que el último lote no fue tomado en cuenta como resultado por su gran dispersión.

Planteamiento de la Hipótesis Nula

La hipótesis nula implica decir que las medias de cada tratamiento son iguales:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \mu_6$$

- ❖ Se selecciona en valor de significancia de 0.05, el cual indica que se tiene un 95% de confianza en los resultados.
- ❖ Determinar el estadístico de prueba, el estadístico de prueba sigue la distribución F al 5% .
- ❖ Se establece la regla de decisión. Para establecer esta regla se necesita el valor crítico del Estadístico en base a los grados de libertad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Validación Estadística de los Resultados

Grado de Libertad del numerador: $k-1 = 6-1= 5$

Grado de Libertad del denominador: $n-k = 12-6= 6$

Donde: k = numero de tratamientos y n = muestra total para el análisis.

- ❖ Donde se obtiene de la Tabla de Valores Críticos de la Distribución F para un Nivel de Significancia 5%

Tabla N° 16.- Valores Críticos de la Distribución F para un Nivel de Significancia 5%



		Grados de libertad para el numerador																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	
Grados de libertad para el denominador	1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	
	2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5
	3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.59
	4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.28	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.72
	5	6.81	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.46
	6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.77
	7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.34
	8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.04
	9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.83
	10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.66
	11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.53
	12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.43
	13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.34
	14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.27
	15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.20
	16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.15
	17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.10
	18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.06
	19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	2.03
	20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.99
	21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.96
	22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.94
	23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.91
	24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.89
	25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.87
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.79	
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.69	
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.59	
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.50	
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.39	

Fuente: Canavos, G.C. (1999).

- ❖ $F_t(5, 6) = 4.39$
- ❖ Seguidamente se hallan los demás cálculos indicados según las formulas siguientes:

$$F_{n_1, n_2} = \frac{\frac{SST}{k-1}}{\frac{SSE}{n-k}} = \frac{MST}{MSE}$$

$$\text{Suma de Cuadrados Total : } SS_{total} = \sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}$$

$$\text{Suma de Cuadrados Debido al Tratamiento : } SST = \sum \left(\frac{T_c^2}{n_c} \right) - \frac{(\sum X)^2}{n}$$

$$\text{Suma del Cuadrados del Error : } SSE = SS_{total} - SST$$

Se seleccionan las muestras, se realizan los cálculos y se tomará una decisión. Según el formato de la siguiente tabla.

Tabla N° 17.- Tabla ANOVA teórica

FUENTE DE VARIACION	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	Fc
Tratamientos	SST	k-1	SST/(k-1)=MST	MST/MSE
Error	SSE	n-k	SSE/(n-k)=MSE	
Total	SS Total	n-1		

Fuente: Canavos, G.C. (1999).

Siendo los siguientes calculados en Excel:

Tabla N° 18.- Tabla ANOVA experimental de Aceptación de Carga.

FUENTE DE VARIACION	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	Fc
Tratamientos	198,92	5	39,78	5,38
Error	44,34	6	7,39	
Total	243,26	11		

Luego se observa que la $F_c > F_t$, se rechaza la hipótesis nula. Al rechazar la hipótesis nula se está negando la igualdad de las varianzas por lo que se concluye que las pruebas son significativas, indicando que si tiene efecto la variación de la formulación del expansor en la pruebas de Aceptación de Carga.

Los resultados obtenidos indican que estos valores difieren en las mediciones de Aceptación de Carga a nivel de significación del 5% resultante, y que en las muestras tomadas en los diferentes lotes se aprecia la diferencia de resultados según el modelo de expansor utilizado.

Ciclos SAE

Sean las muestras tomadas para los cálculos de Análisis de Varianza:

Tabla N° 19.- Valores promedios de los voltajes finales de rendimiento en el arranque de las 12 baterías ensayadas en Ciclos SAE.

Nº Ciclos	Expansor					
	A	B	C	D	E	F
430	9,725	9,435	9,62	9,495	9,505	9,505
860	9,6	8,695	9,52	9,215	9,345	9,27
1290	8,815	8,455	9,235	8,76	8,96	8,885
1720	6,665	4,48	5,655	5,205	4,586	5,325

Fuente: Elaboración Propia

Los valores en la tabla anterior fueron obtenidos de los promedios de los dos lotes de baterías ensayadas en Ciclos SAE, ya que todas dieron el mismo número de ciclos, el comportamiento de este ensayo se puede validar estadísticamente con los valores de los voltajes finales en los ensayos de rendimiento del arranque.

Planteamiento de la Hipótesis Nula

La hipótesis nula implica decir que las medias de cada tratamiento son iguales:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \mu_6$$

- ❖ Se selecciona en valor de significancia de 0.05, el cual indica que se tiene un 95% de confianza en los resultados.
- ❖ Determinar el estadístico de prueba, el estadístico de prueba sigue la distribución F al 5% .
- ❖ Se establece la regla de decisión. Para establecer esta regla se necesita el valor crítico del Estadístico en base a los grados de libertad.

Grado de Libertad del numerador: $k-1 = 6-1= 5$

Grado de Libertad del denominador: $n-k = 24-6= 18$

Donde: k = numero de tratamientos y n = muestra total para el análisis.

- ❖ Donde se obtiene de la Tabla de Valores Críticos de la Distribución F para un Nivel de Significancia 5%, el resultado es:

$$F_t(5, 18) = 2.77$$

- ❖ Seguidamente se hallan los demás cálculos indicados según las formulas antes mostradas, arrojando los siguientes resultados calculados en Excel:

Tabla N° 20. Tabla ANOVA experimental de Ciclos SAE

FUENTE DE VARIACION	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	Fc
Tratamientos	2,13	5	0,42	0,10
Error	72,03	18	4,00	
Total	74,16	23		

Luego se observa que la $F_c < F_t$, se acepta la hipótesis nula. Al aceptar la hipótesis nula se está aceptando la igualdad de las varianzas por lo que se concluye que las pruebas no son significativas, indicando que no tiene efecto la variación de la formulación del expansor en la pruebas Ciclos SAE (rendimiento en el arranque). Por otro lado esto se justifica ya que todas las baterías ensayas con distintas formulaciones en el expansor arrojaron el mismo número de Ciclos SAE, y recordemos que este resultado tiene sentido, ya que las baterías no fallaron por las diferencias en la formulación en el expansor, sino por falla prematura de las placas positivas por corrosión.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1.- Conclusiones

En esta sección se presentarán las conclusiones obtenidas de las pruebas realizadas a las baterías 43 GR ensayadas en el Laboratorio de Calidad, con los cambios implementados en sus expansores para la evaluación de la recargabilidad.

En la evaluación de la recargabilidad mediante los ensayos de Aceptación de Carga, el expansor que mejor proporcionó un perfil de carga, debido a que obtuvo mayor área bajo la curva, fue el C.

El expansor actual proporcionó el segundo mejor perfil de carga en los ensayos de aceptación de carga. La variación en la formulación del expansor de los restantes no resultaron ser influyentes para este tipo de ensayos.

En los ensayos de Ciclos SAE, todos los acumuladores arrojaron la misma cantidad de ciclos igual a 1720.

En la evaluación del factor de recargabilidad de los Ciclos SAE en función del número de ciclos se obtuvo que el expansor C nuevamente proporcionó un mejor perfil que el resto de los expansores.

Con respecto a los resultados de Rendimiento en el Arranque los expansores que proporcionaron mayores valores de voltajes finales de prueba fueron el A y el C durante los primeros lotes de ensayo, concordando con altos valores de capacidad de reserva de ambos.

En función a los componentes del Expansor, el Vanisperse es el que tiene mayor influencia en la recargabilidad ya que es el que difiere el mejor expansor con respecto al actual.

Entre los tipos de Vanisperse, el que proporciona mayor recargabilidad al acumulador es el Vanisperse HT.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

Estadísticamente se demostró que si tiene efecto la variación de la formulación del expansor en la pruebas de Aceptación de Carga, mientras que en los ensayos de Ciclos SAE no.

El expansor C, debería de implementarse en el proceso de producción de baterías automotrices debido a su versatilidad.

V.2.- Recomendaciones

En esta sección se presentará las recomendaciones importantes que se deberían tomar en cuenta para complementar este trabajo de investigación y darle continuidad a los ensayos de recargabilidad de las baterías automotrices.

Para los ensayos de capacidad de Reserva se hace necesario proporcionar una carga adicional a la que reciben los acumuladores en la sala de carga para que estos salgan en conformidad a sus especificaciones eléctricas, o en su defecto se debe ampliar el tiempo de carga mediante la manipulación de los programas de formación.

Se debería evaluar mediante un microscopio electrónico el estado de las placas negativas para evaluar como se ve afectada la porosidad de la misma.

Se debería estudiar la corrosión en las placas positivas con el fin de mejorar la vida útil del acumulador, ya que esta fue la principal limitante en el estudio de los ciclos SAE.

Estudiar la Modificación tanto la composición de los expansores, como la cantidad de expansor en la mezcla para elaborar la pasta para la fabricación de las placas negativas para establecer si es posible mejorar aún más la recargabilidad del producto.

Se sugiere dar continuidad con este trabajo de investigación utilizando un modelo de experimentación multifactorial, para determinar si las interacciones entre los nuevos componentes arrojan nuevos resultados para así determinar cual es el expansor más adecuado de la gama completa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Acumuladores Titan C.A. “*Normas de la Producción de Baterías Automotrices*”. Venezuela, 2001.
2. BERNDT, D. “*Maintenance free batteries*”. A Handbook of Battery Technology. 2nd edition, 1997. Research Studies Prees LTD.
3. BODE, H. “*Lead – Acid Batteries*”. The Electrochemical Society Inc. Princeton N.J. USA. 1977. Wiley Interscience.
4. CANAVOS, G.C. (1999). "Probabilidad y Estadística. Aplicaciones y métodos". MacGraw-Hill.
5. KIESSLING, R. “*Lead Acid Battery Formation Techniques*”. Digatorm (Firing Circuits) USA. 1992.
6. MACHADO, R. (2001), “*Manual de conocimientos básicos de baterías selladas recargables*”. Acumuladores Titán C.A. Cagua – Venezuela.
7. SCARPA M. “*Function of inert substances in lead accumulators*”. Chimie & Industrie. New Jersey. USA. 1927.
8. VINAL W, GEORGE, Sc.D. “*Storage Batteries*”. 4th edition. New York. Jhon Wiley & sons, Inc.
9. WILLIHNGANZ EUGENE. “*Nature of the action of the expanders in storage battery*”. Natl Lead Co. Pub. 1942. USA.