

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE
SURECURE® EN LA MASA ACTIVA POSITIVA EN EL
DESEMPEÑO DE ACUMULADORES DE PLOMO ÁCIDO PARA
USO AUTOMOTRIZ**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el T.S.U Cruz C, José I.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE SURECURE[®] EN LA MASA ACTIVA POSITIVA EN EL DESEMPEÑO DE ACUMULADORES DE PLOMO ÁCIDO PARA USO AUTOMOTRIZ

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Francisco Yánez.

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Ysmel Sierra.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el T.S.U Cruz C, José I.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

Caracas, Noviembre 2009

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 T.S.U José I. Cruz C., titulado:

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE
SURECURE® EN LA MASA ACTIVA POSITIVA EN EL
DESEMPEÑO DE ACUMULADORES DE PLOMO ÁCIDO PARA
USO AUTOMOTRIZ**

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

Prof (a). Adriana García
Jurado

Prof. Leonardo Oropeza
Jurado

Prof. Francisco Yáñez
Tutor

Ing. Ysmel Sierra
Tutor

DEDICATORIA

*A todas las personas que estuvieron conmigo y me apoyaron
durante todos estos años, dentro y fuera de la Universidad.*

*A Dios por darme la oportunidad de crecer sano y
a mi madre por ser el mayor orgullo que*

tengo en la vida

TE AMO MAMÁ

Cruz C., José I.

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE SURECURE® EN LA MASA ACTIVA POSITIVA EN EL DESEMPEÑO DE ACUMULADORES DE PLOMO ÁCIDO PARA USO AUTOMOTRIZ

Tutor Académico: Prof. Ing. Francisco Yánez. Tutor Industrial: Ing. Ysmel Sierra.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2009, 139 p.

Palabras Claves: Baterías de Plomo, Material Activo, SURECURE®, Ensayos Eléctricos, Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X.

RESUMEN

Acumuladores Titán C.A. es una empresa del Grupo Duncan, que se especializa en la producción de acumuladores de plomo ácido para uso automotriz. El principal componente de estos acumuladores son las placas, las cuales soportan el material activo y en ellas se llevan a cabo las reacciones químicas entre las placas positivas y negativas para producir energía eléctrica. Las placas negativas están compuestas de plomo puro esponjoso, las placas positivas son de dióxido de plomo. El aditivo para pastas SURECURE® está conformado por sulfato de plomo tetrabásico de tamaño un micrón, este aditivo fue añadido al material activo positivo (pasta positiva) durante el proceso de mezclado, con la finalidad de promover la formación de cristales de sulfato de plomo tetrabásico (3BS) en la posterior etapa de curado. La incorporación de este aditivo, según su fabricante, trae beneficios tales como reducción del tiempo de curado, mejores desempeños en los ensayos eléctricos e incremento en la vida útil de producto. En Acumuladores Titán C.A. surgió la necesidad de estudiar los posibles beneficios que trae su adición, por lo que se realizó una prueba piloto de placas sin el aditivo y dos muestras contentivas del mismo para ser curadas con perfil tribásico y tetrabásico respectivamente. Luego se ensamblaron 35 baterías de dos modelos (15 baterías modelo 65-900 y 20 más de modelo 24-900) y se realizaron ensayos característicos de su rendimiento, tales como capacidad de reserva, capacidad nominal 20 horas, rendimiento en el arranque y ciclos de vida útil (ciclo S.A.E.) posteriormente con estos resultados se realizó un análisis de varianza (ANOVA) utilizando el software MINITAB 14 y se determinó si la adición de SURECURE® tiene influencia sobre estos ensayos. De este análisis se determinó que el aditivo influye en los ensayos de capacidad de reserva y ciclos de vida útil, mientras que no demostró ningún efecto para el resto de los ensayos. Por otro lado el mejor desempeño en las pruebas realizadas los arrojaron las baterías contentivas de SURECURE® en combinación con un perfil de curado tetrabásico.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	VI
INDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	XII
1 CAPÍTULO I.....	1
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	1
1.1 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.2.1 <i>Objetivo General</i>	2
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	2
2 CAPÍTULO II	4
MARCO TEÓRICO	4
2.1 LA ELECTROQUÍMICA	4
2.1.1 <i>Corriente Eléctrica y Movimiento de Iones</i>	5
2.1.2 <i>Celda Electroquímica</i>	5
2.1.3 <i>Pila Voltaica</i>	6
2.2 BATERÍAS DE PLOMO ÁCIDO.....	7
2.2.1 <i>Base Histórica de las Baterías de Plomo Ácido</i>	8
2.2.2 <i>Teoría de Doble Sulfato</i>	9
2.2.3 <i>Elementos que conforman una Batería de Plomo Ácido</i>	11
2.2.4 <i>Descripción y Operación de una Batería de Plomo Ácido</i>	13
2.2.5 <i>Elaboración de Baterías de Plomo Ácido</i>	14
2.2.6 <i>Transformación del Material Activo en Baterías de Plomo Ácido</i>	19
2.2.6.1 <i>Producción del Óxido de Plomo</i>	19
2.2.6.2 <i>Fabricación de las Placas</i>	21

2.2.6.2.1 Mezclado	21
2.2.6.2.2 Empastado	28
2.2.6.2.3 Curado	29
2.2.6.3 Formación Inicial del Material Activo	31
2.2.7 <i>Ensayos Eléctricos en Baterías de Plomo Ácido</i>	33
2.2.7.1 Capacidad de Reserva	33
2.2.7.2 Capacidad Nominal 20 horas	33
2.2.7.3 Ciclos S.A.E. (Society American Engineering).....	34
2.2.7.4 Rendimiento en el Arranque	34
2.2.8 <i>Surecure</i>	36
2.2.9 <i>Análisis Físico-Químicos</i>	37
2.2.9.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	37
2.2.9.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	39
2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	41
2.3.1 <i>Etapas de un Diseño de Experimentos</i>	41
2.3.2 <i>Principios Básicos del Diseño de Experimentos</i>	45
2.3.3 <i>Análisis de Varianza (ANOVA)</i>	45
2.3.3.1 Condiciones Generales para la aplicación del ANOVA	48
3 CAPÍTULO III	50
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	50
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	50
3.2 SELECCIÓN DEL MODELO PILOTO	50
3.3 ELABORACIÓN DE MUESTRAS	51
3.4 VERIFICACIÓN DEL TIEMPO DE CURADO DE LAS PLACAS.....	53
3.5 EVALUACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MATERIAL ACTIVO	53
3.6 EVALUACIÓN DE LAS BATERÍAS EN ENSAYOS ELÉCTRICOS	54
3.7 EVALUACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DEL ACUMULADOR	54
3.8 REALIZACIÓN DEL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO	55
3.9 PLAN DE EXPERIENCIAS	56

4 CAPÍTULO IV	58
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
4.1 ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	58
4.2 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO REAL DE CURADO.....	60
4.3 INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE SURECURE® EN EL DESEMPEÑO DEL ACUMULADOR	65
4.3.1 <i>Capacidad de Reserva</i>	66
4.3.2 <i>Capacidad 20 horas</i>	73
4.3.3 <i>Rendimiento en el Arranque</i>	78
4.3.4 <i>Ciclos de Vida Útil</i>	83
4.4 EVALUACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MATERIAL ACTIVO	87
4.4.1 <i>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)</i>	88
4.4.2 <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	91
4.5 DESEMPEÑO DE SURECURE®	99
CONCLUSIONES.....	101
RECOMENDACIONES.....	103
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
APÉNDICES.....	108
6.1 APÉNDICE A. MÉTODOS DE ENSAYO EN LA FABRICACIÓN DE ACUMULADORES DE PLOMO ÁCIDO.....	108
6.2 APÉNDICE B. CÁLCULOS TIPO	115
6.3 APÉNDICE C. RESULTADOS OBTENIDOS	119
6.4 APÉNDICE D. DESCRIPCION DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EVALUACIÓN Y DESEMPEÑO DE LOS ACUMULADORES DE PLOMO ÁCIDO.	122

INDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Funcionamiento de una Pila Voltaica	7
Figura N° 2. Primera pila recargable inventada por Gaston Planté en 1859.....	8
Figura N° 3. Elementos principales de una Batería de Plomo Ácido	11
Figura N° 4. Etapas del proceso de producción de baterías de plomo ácido	15
Figura N° 5. Sistema para la producción de Óxido de Plomo tipo Barton Pot	21
Figura N° 6. Copa cúbica para realizar prueba de Peso Cúbico	23
Figura N° 7. Dependencia de la composición de las diferentes fases en la pasta positiva con la cantidad de H ₂ SO ₄	25
Figura N° 8. Efecto de la temperatura de la pasta, durante el ciclo de mezclado, en la formación de 3BS y 4BS.....	1
Figura N° 9. Cristales de Sulfato de Plomo Tetrabásico (4BS)	30
Figura N° 10. Estructura cristalográfica de la placa. Sin aditivo (Izq.) y con aditivo (Der.)	37
Figura N° 11. Etapas de un Diseño de Experimentos	42
Figura N° 12. Esquema del Experimento. Batería 65-900.....	55
Figura N° 13. Esquema del Experimento. Batería 24-900.....	56
Figura N° 14. Perfil de temperatura en el horno de curado. Perfil Tribásico Batería 65-900.....	61
Figura N° 15. Perfil de temperatura en el horno de curado. Perfil Tetrabásico Batería 65-900.....	62
Figura N° 16. Perfil de temperatura en el horno de curado. Perfil Tribásico Batería 24-900.....	63
Figura N° 17. Perfil de temperatura en el horno de curado. Perfil Tetrabásico Batería 24-900.....	64
Figura N° 18. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Capacidad de Reserva. Baterías 65-900.....	68

Figura N° 19. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Capacidad de Reserva. Baterías 24-900	68
Figura N° 20. Resultados de la prueba de Capacidad de Reserva de cada muestra. Baterías 65-900	71
Figura N° 21. Resultados de la prueba de Capacidad de Reserva de cada muestra. Baterías 24-900	72
Figura N° 22. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Capacidad 20 horas. Baterías 65-900	74
Figura N° 23. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Capacidad 20 horas. Baterías 24-900	75
Figura N° 24. Resultados de la prueba de Capacidad 20 horas de cada muestra. Baterías 65-900	77
Figura N° 25. Resultados de la prueba de Capacidad 20 horas de cada muestra.....	78
Figura N° 26. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Rendimiento en el Arranque. Baterías 65-900	80
Figura N° 27. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Rendimiento en el Arranque. Baterías 24-900	80
Figura N° 28. Resultados de la prueba de Rendimiento en el Arranque de cada muestra. Baterías 65-900.....	82
Figura N° 29. Resultados de la prueba de Rendimiento en el Arranque de cada muestra. Baterías 24-900.....	82
Figura N° 30. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Ciclos de Vida Útil. Baterías 65-900	84
Figura N° 31. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Ciclos de Vida Útil. Baterías 24-900	85
Figura N° 32. Resultados de la prueba de Ciclos de Vida Útil de cada muestra. Baterías 65-900	86
Figura N° 33. Resultados de la prueba de Ciclos de Vida Útil de cada muestra. Baterías 24-900	87

Figura N° 34. Resultado del análisis de Microscopía Electrónica de Barrido en las muestras de placas para elaborar baterías 65-900. Aumento 2000x	88
Figura N° 35. Resultado del análisis de Microscopía Electrónica de Barrido en las muestras de placas para elaborar baterías 24-900. Aumento 2000x	90
Figura N° 36. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 65-900. Muestra 1	92
Figura N° 37. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 65-900. Muestra 2	93
Figura N° 38. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 65-900. Muestra 3	94
Figura N° 39. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 24-900. Muestra 1	95
Figura N° 40. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 24-900. Muestra 2	96
Figura N° 41. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 24-900. Muestra 3	97
Figura N° 42. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 24-900. Muestra 4	98
Figura N° 43. Densímetro digital Anton Paar DMA 35 N.....	122
Figura N° 44. Equipo Data Logger GL200	123
Figura N° 45. Multímetro digital Fluye 787	124
Figura N° 46. Balanza Digital.....	125
Figura N° 47. Probador de Carga y Descarga L.C.N. /BITRODE.....	126

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Propiedades físicas del Plomo y Óxido de Plomo (Ortorrómico y Tetragonal).....	14
Tabla N° 2. Principales características entre cristales tribásicos y tetrabásicos.....	28
Tabla N° 3. Fundamento y Resultado de los Ensayos Eléctricos.....	35
Tabla N° 4. Cantidades de los compuestos para elaborar las muestras.....	58
Tabla N° 5. Cantidades de los compuestos para elaborar las muestras.....	59
Tabla N° 6. Parámetros medidos en cada muestra. Batería 65-900	59
Tabla N° 7. Parámetros medidos en cada muestra. Batería 24-900	60
Tabla N° 8. Datos estadísticos para la prueba de Capacidad de Reserva.....	66
Tabla N° 9. Datos estadísticos para la prueba de Capacidad de Reserva.....	66
Tabla N° 10. Resultados del ANOVA para el ensayo de Capacidad de Reserva.	69
Tabla N° 11. Resultados del ANOVA para el ensayo de Capacidad de Reserva.	70
Tabla N° 12. Datos estadísticos para la prueba de Capacidad 20 horas.....	73
Tabla N° 13. Datos estadísticos para la prueba de Capacidad 20 horas.....	73
Tabla N° 14. Resultados del ANOVA para el ensayo de Capacidad 20 horas.	76
Tabla N° 15. Resultados del ANOVA para el ensayo de Capacidad 20 horas.	76
Tabla N° 16. Datos estadísticos para la prueba de Rendimiento en el Arranque.....	79
Tabla N° 17. Datos estadísticos para la prueba de Rendimiento en el Arranque.....	79
Tabla N° 18. Resultados del ANOVA para el ensayo de Rendimiento en el Arranque.....	81
Tabla N° 19. Resultados del ANOVA para el ensayo de Rendimiento en el Arranque.....	81
Tabla N° 20. Datos estadísticos para la prueba de Ciclos de Vida Útil.	83
Tabla N° 21. Datos para la prueba de Ciclos de Vida Útil.....	83
Tabla N° 22. Resultados del ANOVA para el ensayo de Ciclos de Vida Útil.	85
Tabla N° 23. Resultados del ANOVA para el ensayo de Ciclos de Vida Útil.	86
Tabla N° 24. Datos típicos del ANOVA de un solo factor	116

Tabla N° 25. Resultados del ANOVA de un solo factor.....	117
Tabla N° 26. Resultado de los ensayos de capacidad de reserva, capacidad 20 horas y rendimiento en el arranque en baterías 65-900	119
Tabla N° 27. Resultado de los ensayos de capacidad de reserva, capacidad 20 horas y rendimiento en el arranque en baterías 24-900	120
Tabla N° 28. Resultados del ensayo de ciclos de vida útil en baterías 65-900	121
Tabla N° 29. Error Máximo Permitido y Resolución del Densímetro Anton Paar DMA 35 N.	122
Tabla N° 30. Error máximo permitido y resolución del Data Logger.....	123
Tabla N° 31. Error Máximo Permitido y Resolución del Multímetro Digital Fluye 787.....	124
Tabla N° 32. Error Máximo Permitido y Resolución de la Balanza Digital.	125

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Este capítulo está dirigido a guiar al lector a una especificación precisa del tema, plasmando en éste el planteamiento del problema y los objetivos tanto generales como específicos propuestos en este Trabajo Especial de Grado.

1.1 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Acumuladores Titán se dedica a la producción de baterías de plomo ácido para diferentes aplicaciones. La principal aplicación es la batería para uso automotriz, la cual se encuentra diseñada para proveer energía e iluminación de emergencia a los vehículos. El producto se enfoca principalmente en cumplir con eficiencia al momento del arranque del motor y su función es soportar descargas de alta densidad de corriente en tiempos cortos. Uno de los elementos que conforman la batería son las placas, las cuales juegan el papel más importante dentro del funcionamiento del producto. Estas placas soportan el material activo, también conocido como pasta, en las cuales se llevan a cabo reacciones químicas entre las placas positivas y negativas para producir energía eléctrica. La masa activa positiva en los acumuladores de energía se caracteriza por ser un material semiconductor, formado principalmente por dióxido de plomo (PbO_2). Por otra parte, la masa activa negativa es un material conductor de mayor eficiencia, debido a que se encuentra constituido en su mayoría por plomo puro esponjoso.

Durante la vida útil del producto las placas están sometidas a cargas y descargas frecuentes, lo que conlleva a que estas pierdan sus características iniciales y esto se traduce en fallas de las placas dentro del acumulador. Una de las fallas más frecuentes es el desprendimiento del material activo debido al grado de interconexión en que se encuentran entre sí los cristales de sulfato de plomo contenido en las placas.

El aditivo para pastas positivas SURECURE[®] está compuesto por cristales de sulfato de plomo tetrabásico (4BS) de tamaño de partícula de un micrón, que sirve como una semilla para la formación de mayor número de cristales de este tipo durante el proceso de curado. Dicho aditivo es agregado durante en proceso de mezclado de la pasta y tiene como finalidad aumentar la vida útil del producto, disminuir el tiempo de curado y mejorar el rendimientos en los ensayos eléctricos que definen el buen funcionamiento de un acumulador de plomo ácido. Para lograr esto el aditivo forma pequeños cristales 4BS con las características más eficientes de cristales 3BS:

SURECURE[®] se está utilizando en muchos empresas internacionales y como parte de las estrategias de investigación y mejora continua de la empresa, surge la necesidad de estudiar las posibles ventajas que traen consigo su adición.

El siguiente Trabajo Especial de Grado se basa en el estudio de dichas ventajas desde el punto de vista de estructura cristalina de la placa, así como también su rendimiento en los ensayos eléctricos y su posible ahorro asociado a los costos de producción.

1.2 OBJETIVOS

En base a la información presentada, en este trabajo de investigación se plantea el siguiente objetivo general y los objetivos específicos.

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudio de la influencia de la adición de SURECURE[®] en la masa activa positiva en el desempeño de acumuladores eléctricos de plomo ácido para uso automotriz.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Evaluar el efecto de la adición de 1% de SURECURE[®] en la cristalografía del material activo luego del curado, con respecto a un proceso de curado estándar.

- b)* Evaluar el efecto de la adición de 1% de SURECURE® en la cristalografía del material activo luego del curado, en una pasta de menor densidad y un proceso de secado a baja temperatura.
- c)* Determinar el tiempo real de curado con la utilización del aditivo SURECURE®.
- d)* Evaluar el efecto de la adición de SURECURE® en la estructura cristalina de las placas a través de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- e)* Evaluar la influencia de la adición de SURECURE® en ensayos eléctricos de Capacidad de Reserva y Capacidad 20 horas.
- f)* Evaluar la influencia de la adición de SURECURE® en ensayos eléctricos de Rendimiento en el Arranque.
- g)* Evaluar la vida útil del producto, mediante ensayos de ciclos de vida acelerados bajo la norma SAE J-240, y determinar si la adición de SURECURE® influye sobre estas variables.
- h)* Realizar un tratamiento estadístico, con el fin de evaluar los resultados obtenidos.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

A continuación se especificarán una serie de conceptos básicos relacionados con los acumuladores eléctricos. Su funcionamiento, como están constituidos y el área de conocimiento que permite entender el funcionamiento de los mismos. Además de los análisis de laboratorio utilizados para monitorear su eficiencia y una breve descripción de los fundamentos para el análisis de la estructura cristalina de las placas.

2.1 LA ELECTROQUÍMICA

Se puede definir 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. Esta trata la relación entre las corrientes eléctricas y las reacciones químicas, y de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. La mayoría de los compuestos inorgánicos y algunos de los orgánicos se disocian al fundirse o cuando se disuelven en agua; es decir, sus moléculas se disocian en componentes cargados positiva y negativamente que tienen la propiedad de conducir la corriente eléctrica.

La Electroquímica está basada en reacciones del tipo rédox, donde ocurren migraciones de electrones para balancear las cargas de la misma. 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.

Una pila es un dispositivo que convierte la energía química almacenada en energía eléctrica. Está constituida por conductores eléctricos denominados electrodos, sumergidos en un electrolito, al cerrarse el circuito en una pila, los electrones migran

desde el electrodo negativo hasta el positivo, produciendo un flujo de corriente eléctrica (Levine, 2004).

2.1.1 CORRIENTE ELÉCTRICA Y MOVIMIENTO DE IONES

Sí se coloca un par de electrodos en una disolución de un electrólito (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 electrólito puede entenderse con un ejemplo sencillo. Si el sulfato de cobre se disuelve en agua, se disocia en iones cobre positivo e iones sulfato negativo. 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.

En todos los casos, la cantidad de material que se deposita en cada electrodo al pasar la corriente por un electrólito sigue la ley descubierta por el físico químico británico Michael Faraday. Esta ley afirma que la cantidad de materia depositada o disuelta en cada electrodo es proporcional a la intensidad de la corriente que atraviesa el electrólito, y que la masa de los elementos transformados es proporcional a las masas equivalentes de los elementos.

2.1.2 CELDA ELECTROQUÍMICA

Una celda electroquímica es aquella en la cual ocurren reacciones tipo rédox que pueden ser visualizadas como si se tratara de dos semirreacciones simultáneas, por tratarse de una combinación de dos semiceldas. Una de las reacciones es de

oxidación, en la cual alguna especie dona electrones (ánodo), y otra de reducción, en la cual existe otra especie que los recibe (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 estableciendo así un equilibrio entre los electrodos y la disolución, logrando que se mida la tendencia de los electrones a fluir (corriente eléctrica) desde el electrodo de una semicelda hasta el otro.

La reacción puede invertirse aplicando un voltaje superior a la fuerza electromotriz reversible de la celda, La fuerza electromotriz de una celda reversible puede ser modificada en condiciones tales, que un cambio infinitesimal del voltaje aplicado, pueda cambiar el funcionamiento de la celda de batería de descarga a celda electrolítica. No todas las celdas son reversibles, en algunas ocurren procesos irreversibles de modo que no es posible invertir la reacción química mediante un cambio infinitesimal en el voltaje aplicado (Farrington & Alberty, 1975).

2.1.3 PILA VOLTAICA

Una pila voltaica o pila primaria aprovecha la electricidad de una reacción química espontánea para encender un bombillo, tal como se muestra en la Figura No 1. Las tiras de cinc y cobre, dentro de disoluciones de ácido sulfúrico diluido y sulfato de cobre respectivamente, actúan como electrodos. El puente salino (en este caso cloruro de potasio) permite a los electrones fluir entre las cubetas sin que se mezclen las disoluciones. Cuando el circuito entre los dos sistemas se completa (como se muestra a la derecha), la reacción genera una corriente eléctrica. Obsérvese que el metal de la tira de cinc se consume (oxidación) y la tira desaparece. La tira de cobre crece al reaccionar los electrones con la disolución de sulfato de cobre para producir metal adicional (reducción). Si se sustituye la bombilla por una batería la reacción se invertirá, creando una celda electrolítica.

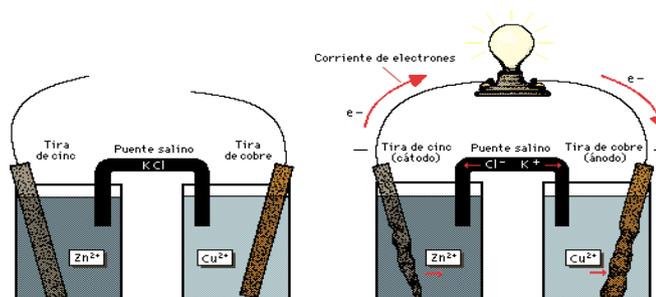


Figura N° 1. Funcionamiento de una Pila Voltaica (Fuente: Castillo, 2008)

2.2 BATERÍAS DE PLOMO ÁCIDO

Este tipo de baterías son las utilizadas en los automóviles para surtir de electricidad al mismo, tanto para activar dispositivos eléctricos dentro del vehículo mientras se encuentra apagado como para aportar la energía necesaria al momento del arranque del motor. El motor se enciende justo después de accionar la llave que cierra el circuito que conecta el borne positivo con el negativo de la batería para transportar la energía a un arranque eléctrico, el cual acciona el motor.

Las baterías de plomo ácido se componen 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).

Estas baterías se conocen como baterías secundarias o acumuladores. Es el tipo más difundido de acumulador debido a su variedad de diseños, tamaños y capacidad, además de su bajo precio y fácil manufactura respecto a otros tipos de baterías. Así mismo ofrece un buen comportamiento y larga vida útil, también se emplean para la tracción de vehículos especiales, en submarinos, en ferrocarriles, en instalaciones fijas industriales, instalaciones telefónicas y de emergencia, etc.

2.2.1 BASE HISTÓRICA DE LAS BATERÍAS DE PLOMO ÁCIDO

En el año de 1859, el investigador francés Raymond Glaston Planté encontró que los electrodos de plomo podían polarizarse permanentemente por una fuente de corriente externa y que el arreglo constituía un depósito eficiente de energía almacenada. La demostración práctica presentaba una combinación de tiras largas de folios de plomo y capas intermedias de tela colocadas en espiral y sumergidas en una solución de ácido sulfúrico al 10%.

La cantidad de energía acumulada dependía de la cantidad de dióxido de plomo formado; la capacidad podía ser incrementada por largas o repetidas cargas en un proceso llamado “formado”.

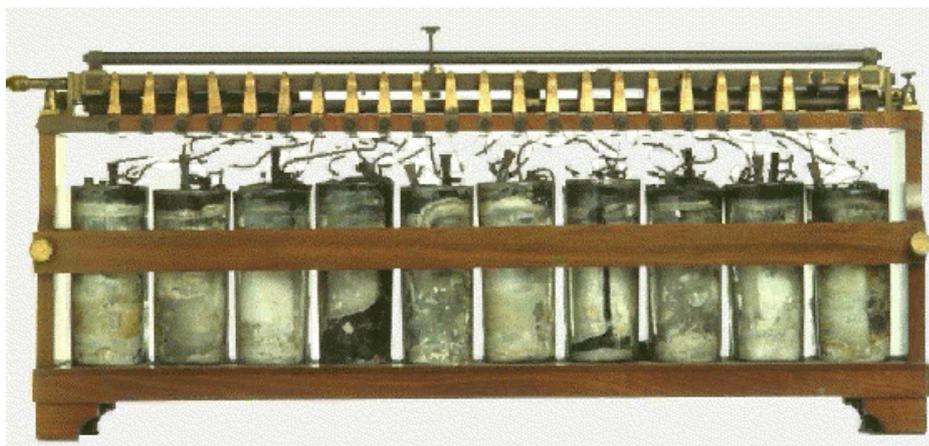


Figura N° 2. Primera pila recargable inventada por Gaston Planté en 1859

(Fuente: Welsh, 1999)

Comparadas con las baterías primarias, las nuevas baterías tenían la desventaja de requerir mucho tiempo de formación y una gran cantidad de baterías primarias para poder cargarlas.

Entre 1866 y 1876, Siemens inventó el dinamo, el cual fue instalado rápidamente en plantas eléctricas para cargar las baterías secundarias.

En 1881, Faure patentó un proceso para empastar la superficie de las placas con un componente de plomo que podía ser formado más rápidamente en el material activo de las baterías terminadas, pero la adherencia del material activo en las placas era pobre, de esta manera este tipo de electrodo carecía de durabilidad. Ese mismo año el investigador Sellon propone una lámina perforada con aleación de Plomo – Antimonio en la cual descansara el material activo y, por otro lado, Volckmar desarrolla una rejilla de plomo en lugar de una lámina perforada, la cual es aceptada rápidamente.

En 1882, Gladston y Tribe propusieron la “Teoría del Doble Sulfato” explicada en detalle en la siguiente sección.

En 1911 el estadounidense Charles F. Catering inventa el primer sistema de ignición eléctrica, el cual fue instalado por primera vez en un Cadillac en 1912, fue el primer vehículo que arranco con la chispa de energía de una batería.

En la década de los 70, McClelland y Devit realizan grandes aportes a la industria de los acumuladores. Entre sus logros se destacan la proposición de la tecnología de rejilla de metal expandida, variaciones de la composición plástica/ rejilla de metal, baterías de Plomo – Ácido de libre mantenimiento, así como, fibra de vidrio y nuevos separadores de placas, conectores interceldas y cajas plásticas selladas con calor (Linden & Reddy, 2002).

2.2.2 TEORÍA DE DOBLE SULFATO

La generación de corriente eléctrica desde la celda de la batería origina una diferencia de potencial electroquímico entre los dos componentes dentro de esta. Los dos componentes instalados en la celda son: las placas positivas y negativas sumergidas en el electrolito (medio conductor). Cuando las placas positivas y negativas se sumergen en el electrolito, se desarrolla un potencial energético que se manifiesta como un voltaje entre los terminales o polos del conjunto. Este voltaje es de 2,1 voltios por celda en un acumulador de Plomo-Ácido. A causa de este potencial energético y debido a que la reacción es de tipo rédox, este procedimiento es

reversible. Las dos direcciones de esta reacción se llevan a cabo dentro de un acumulador, una durante la carga de la batería y la otra durante la descarga.

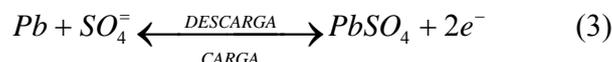
La reacción general en la que se basa esta teoría es la siguiente:



El término “Doble Sulfato” se origina en el hecho de que el sulfato de plomo se forma tanto en el electrodo negativo como en el positivo, durante el proceso de descarga. En el electrodo positivo, el dióxido de plomo reacciona con el ácido sulfúrico para formar el sulfato de plomo y agua:



Mientras, en el electrodo negativo, el plomo metálico reacciona con el ion sulfato para formar sulfato de plomo:



La ecuación (3) revela la estequiometría de la reacción y muestra la participación del ácido sulfúrico.

2.2.3 ELEMENTOS QUE CONFORMAN UNA BATERÍA DE PLOMO ÁCIDO

En la Figura No 3 se presentan los elementos fundamentales de una batería de plomo ácido:



Figura N° 3. Elementos principales de una Batería de Plomo Ácido (Fuente: Acumuladores Titán)

Cada una de los elementos tiene su funcionamiento específico dentro de la batería, y es detallado a continuación:

Rejillas: es el componente de la batería encargado de soportar el material activo, tanto positivo como negativo. Están fabricadas con distintas aleaciones desarrolladas con la finalidad de otorgarle a ésta una estabilidad mecánica y química, además conducen la corriente desde y hacia el material activo. Las aleaciones más utilizadas son las de Plomo-Antimonio, Plomo-Calcio, Plomo-Plata y Plomo-Calcio-Plata. Esta última ha visto reducir su demanda debido a que es la que presenta mayor tasa de corrosión y es una de las más caras.

Placas: las placas provienen del proceso de empastado que no es más que la aplicación del material activo o pasta sobre las rejillas. Esta pasta es una mezcla de óxido de plomo, ácido sulfúrico y agua. Además de fibra que se utiliza para promover la compactación y aumentar la porosidad del material activo y un expansor o expander,

adicionado a la pasta negativa cuya función es incrementar la capacidad de descarga a baja temperatura y prolongar la vida útil de la placa.

Separadores: Los separadores son hojas de material microporoso (fabricados de polietileno, látex impregnado de resina, PVC sintetizado o fibra de vidrio), no conductor, usados como espaciadores entre las placas para evitar cortocircuitos en las celdas. Existen separadores “tipo lámina” y “tipo sobre”. Los separadores tipo lámina, son “hojas” que se interponen entre las placas. Los separadores tipo sobre envuelven completamente a la placa como si fuera una pequeña bolsa donde esta queda contenida, reteniendo los fragmentos de material activo que puedan desprenderse durante la elaboración de la batería, con lo cual se contribuye a incrementar su vida útil y a eliminar, en el diseño de las cajas, la necesidad de descansos y espacios para la acumulación de los sedimentos (Machado, 2001).

Conectores de celdas: una celda es la unión de una o más placas positivas con un número similar de placas negativas intercaladas entre sí. Los conectores tiene la finalidad de 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. Las placas positivas y negativas con los separadores, una vez unidas por sus orejas a través de los conectores conforman lo que se denomina un grupo.

Electrolito: es el medio de transporte para el flujo de corriente eléctrica entre una placa y otra. En las baterías de plomo ácido es una disolución de ácido sulfúrico en agua destilada. La concentración del ácido se mide por su gravedad específica y está en un rango entre 1,210 y 1,400 dependiendo de la etapa en la que se utilice (empastado, llenado o nivelado).

Caja: Las cajas de baterías son de una sola pieza moldeada en polipropileno, caucho duro u otros materiales apropiados. Poseen el número de celdas o cavidades necesarias para albergar el número de grupos de un diseño en particular, generalmente se moldean de 6 cavidades (Castillo, 2008).

Tapa: al igual que las cajas, son de una sola pieza moldeada en polipropileno. Estas tapas poseen bujes de plomo embutidos, que conforman con los postes de las celdas terminales los bornes de la batería.

2.2.4 DESCRIPCIÓN Y OPERACIÓN DE UNA BATERÍA DE PLOMO ÁCIDO

La batería de Plomo Ácido emplea dióxido de plomo (PbO_2) como material activo de su electrodo positivo y plomo esponjoso (Pb) metálico con una gran área porosa como material activo en su electrodo negativo. Las propiedades físicas y químicas de estos componentes se muestran en la Tabla No 1. Normalmente, el electrodo o placa positiva cuando está cargada, contiene α - PbO_2 (Ortorrómico) y β - PbO_2 (Tetraogonal), siendo la forma α más cristalina que la forma β . El potencial de equilibrio del α - PbO_2 es más positivo que el que ofrece el β - PbO_2 por 0.01 V. Su composición puede ser representada por PbO_x , donde la “x” varía entre 1,85 y 2,05. La preparación de los materiales activos iniciales consiste en una serie de mezclado y operaciones de curado empleando: plomo puro, óxido de plomo, ácido sulfúrico y agua. Las relaciones entre los reactantes y las condiciones del curado (temperatura, humedad y tiempo) afectan el desarrollo de la cristalinidad y porosidad. La placa curada consiste en: sulfato de plomo (PbSO_4), óxido de plomo (PbO) y Plomo residual (<5%) conocido también como plomo libre. El material activo positivo, el cual es formado electroquímicamente desde que la placa es curada, es el componente de mayor influencia en el desempeño y comportamiento de la batería de Plomo-Ácido (Castillo, 2008).

Tabla N° 1. Propiedades físicas del Plomo y Óxido de Plomo (Ortorrómico y Tetragonal)

Propiedad	Plomo (Pb)	α-PbO₂	β-PbO₂
Peso Molecular, (g/mol)	207,2	239,19	239,19
Composición	-	PbO:1,94-2,03	PbO:1,87-2,03
Estructura Cristalina	Cara centrada cubica	Ortorrómica	Tetragonal
Densidad de rayos X , g/m ³	11,34	9,8	~9,8
Densidad a 20°C (depende de la pureza), (g/cm ³)	11,34	9,1 – 9,4	9,1 – 9,4
Capacidad Calorífica, (cal / °C*mol)	6,80	14,87	14,87
Calor Específico, (cal/g)	0,0306	0,062	0,062
Resistividad Eléctrica a 20°C, ($\mu\Omega$ /cm)	20	~100x10 ³	
Potencial electroquímico en 4,4 M H ₂ SO ₄ a 31,8 °C	0,356	~1,709	~1,692
Punto de Fusión, (°C)	327,4	-	-

2.2.5 ELABORACIÓN DE BATERÍAS DE PLOMO ÁCIDO

El proceso que se describe a continuación tiene como objetivo la elaboración de baterías de plomo ácido a partir de plomo puro, aleaciones de plomo y ácido sulfúrico, así como de todas las piezas plásticas que se requieren para su fabricación.

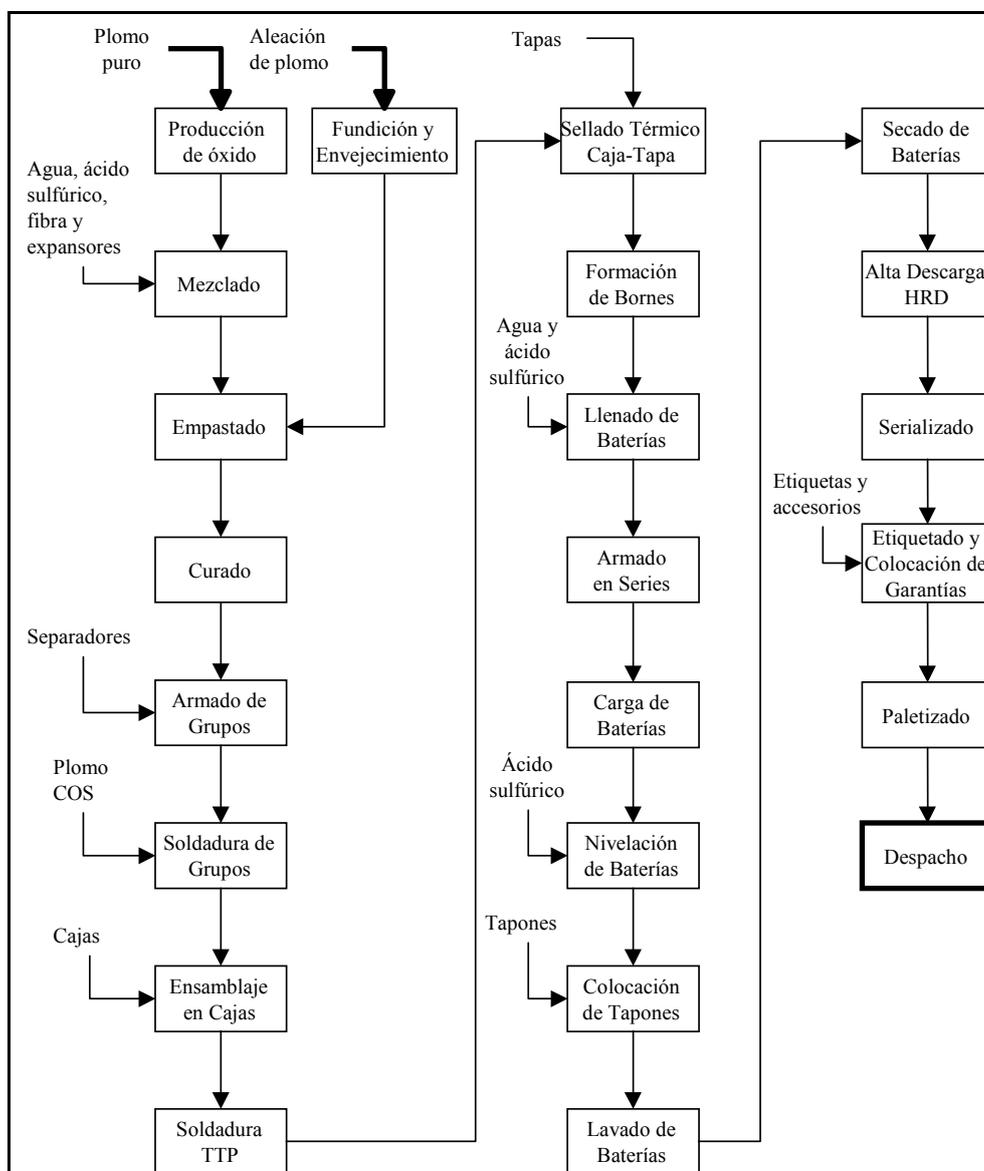


Figura N° 4. Etapas del proceso de producción de baterías de plomo ácido (Fuente: Acumuladores Titán)

Para llegar al proceso de empastado se requiere tener por una lado la pasta proveniente del mezclado, y las rejillas elaboradas en fundición, que van a soportar el material activo.

Las rejillas por gravedad son elaboradas a partir de aleaciones de plomo, de lo que depende su dureza. El plomo líquido es depositado en moldes para obtener un tamaño de rejilla deseado según el tipo de batería que se desea fabricar. Luego de elaboradas y colocadas sobre paletas, estas pasan por un proceso de envejecimiento durante un mínimo de 24 horas, en el cual se endurecen antes de ser sometidas al proceso de empastado. Paralelamente se produce el óxido de plomo (PbO_2) a través de la reacción de oxidación de plomo puro fundido en 4 reactores en presencia de aire. El polvo de óxido es arrastrado por el aire fuera del reactor hacia un sistema de separación compuesto por mantas, 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.

En el proceso de mezclado es combinado el óxido de plomo, agua desmineralizada y ácido sulfúrico para producir la pasta. Esta pasta es elaborada siguiendo un *récipe*, según el cual se combinan los reactivos para cumplir con las especificaciones de la pasta 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 (sólo en la pasta negativa).

En este sentido, corresponde a la etapa de empastado asegurar que la combinación de la estructura de la rejilla y el peso del material activo se conjuguen de manera precisa y eficiente, ya que las rejillas han sido diseñadas para retener una cantidad predeterminada de material activo, y por su parte la cantidad de óxido de plomo ha sido calculada para liberar una cantidad específica de energía eléctrica.

Luego que las rejillas son empastadas toman el nombre de placas, las cuales son colocadas en paletas para ser llevadas a los hornos de curado. Previo a esto las paletas contentivas de las placas son cubiertas con plásticos con el fin de evitar la pérdida de humedad y mantener la temperatura de la reacción de oxidación del plomo libre. Luego se retira el plástico, y entran al horno de curado donde primero cumple un ciclo de hidrofijación (curado al vapor) y luego de secado, teniendo un tiempo total

de duración de veintidós (22) horas para un programa de curado tetrabásico (Limpio, 2009).

Después del proceso de curado el material activo de la placa deberá contener un máximo de 1% 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.

A continuación se arman los grupos, acción que consiste en apilar, según el modelo de la batería, placas positivas y negativas intercaladas y aisladas entre sí por medio de unos separadores de polietileno microporoso resistentes al medio ácido. Los separadores son elaborados en forma de sobre que envuelven a la placa negativa. Las placas curadas, ya armadas con sus separadores son unidas por sus orejas utilizando plomo fundido en unos moldes donde también se forman las bandas, conectores y postes. La finalidad principal es acoplar 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 se introducen en sus respectivas cajas. Cada una de las cajas con sus grupos son llevados hacia la línea de ensamblaje, donde se realizan las siguientes operaciones:

Prueba de continuidad: esta 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 (Through The Partition): se efectúa para realizar la soldadura de los conectores a través de los tabiques de las cajas, y así formar una serie dentro de la batería.

Prueba de soldadura: antes de continuar se le realiza una prueba de cizallamiento sobre la soldadura para la verificación de las conexiones efectuadas dentro de las baterías.

Colocación y sellado de tapas: al finalizar la prueba de cizallamiento, se efectúa el sellado de la batería, colocándole la tapa y aplicándole calor (agente sellante) tanto a la tapa como a la caja, evitando así cualquier tipo de fugas.

Soldadura de bornes: la caja ya sellada se dirige a una máquina automática que posee dos sopletes que funden los postes y los bujes formando así los bornes de la batería (positivo y negativo).

Prueba de fuga externa: se realiza la prueba de fuga de manera de comprobar que no existe ningún tipo de fuga ni de escape dentro de la batería.

La batería armada con tapa y sin ácido se denomina batería cruda. Las baterías crudas son paletizadas, envueltas y colocadas en el almacén de baterías crudas.

Al salir del almacén las baterías son llenadas con ácido, una vez llenadas con el electrólito, son llevadas a las mesas de carga y conectadas 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 (Limpio, 2009). Los planes de llenado están claramente especificados dentro de las normas internas de la empresa.

El proceso finaliza cuando las baterías son bajadas de las mesas de carga, donde se ajusta el nivel de electrólito, luego se le colocan los tapones, se lavan con agua, se secan con aire a presión y efectúan la prueba de descarga (VRL), donde se revisa el funcionamiento del acumulador sometiéndolo a una descarga violenta de alto amperaje durante un lapso corto de tiempo. Se serializan, se colocan las etiquetas, las garantías y se paletizan para ser enviadas al almacén de Productos Terminados, listas para su distribución (Welsh, 1999).

2.2.6 TRANSFORMACIÓN DEL MATERIAL ACTIVO EN BATERÍAS DE PLOMO ÁCIDO

A continuación se describirán los procesos y reacciones a través de las cuales los reactivos son transformados, desde materia prima hasta obtener las placas secas en la etapa de curado, siendo esta etapa donde ellas se encuentran listas para el proceso de armado de los grupos para las baterías.

2.2.6.1 PRODUCCIÓN DEL ÓXIDO DE PLOMO

El proceso de transformación del material activo, 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 (Welsh, 1999).

Existen varios tipos de óxidos de plomo que se pueden obtener mediante la reacción directa entre el plomo y el oxígeno, el litargirio (αPbO , óxido rojo de estructura cristalina tetragonal), el masicot (βPbO , óxido amarillo de estructura cristalina ortorrómbica) y el mínio o plomo rojo (Pb_3O_4). El óxido de plomo que se obtiene en la práctica es una mezcla de estas formas puras con el plomo libre, la proporción de una u otra especie va a determinar el color final del óxido que puede variar desde un color marrón verdoso al verde oscuro y a veces amarillento.

Las principales propiedades del óxido de plomo para baterías, que determinan su calidad son: el plomo libre, el tamaño de partícula, la densidad aparente, la absorción de ácido y la composición cristalográfica. De estas, la composición cristalográfica no se puede determinar in situ y la densidad aparente sólo indica cuan ligero y suelto es el óxido, por lo que las propiedades más importantes son el plomo libre y la absorción de ácido. A continuación se destaca su importancia y una breve descripción de su determinación.

Plomo libre: el contenido de plomo libre determina como el material activo se va a comportar en los cambios de volumen que trae consigo el proceso de curado y es determinante en el secado de las placas ya que su oxidación genera en la placa un calor “interno”. Su determinación se lleva a cabo disolviendo el óxido de plomo en ácido acético diluido, el plomo no se disuelve y es separado, secado y pesado fácilmente.

Absorción de ácido: esta prueba da una idea de la reactividad del óxido cuando se le mezcla con ácido sulfúrico. Los resultados se expresan en miligramos de ácido por gramo de óxido de plomo. Un valor mayor de absorción indica que las partículas son más pequeñas y reactivas. El ensayo consiste en una titulación con una solución estándar de hidróxido de sodio, del ácido no consumido por el óxido de plomo mientras estos están en contacto.

Para su producción en Acumuladores Titán se utiliza una tecnología constituida por cuatro reactores tipo Barton Pot, en paralelo que alimentan un tornillo sin fin que lleva el óxido a un elevador de cubos, y de aquí se alimenta a cuatro tanques de almacenamiento (silos) en paralelo. Cada uno de estos reactores posee un crisol para plomo, un recipiente de reacción con un agitador o paleta, un clasificador, un ciclón, una caja de filtros, un ventilador de succión, ductos de conexión y un tablero de control. Tal como se indica en la Figura No 5.

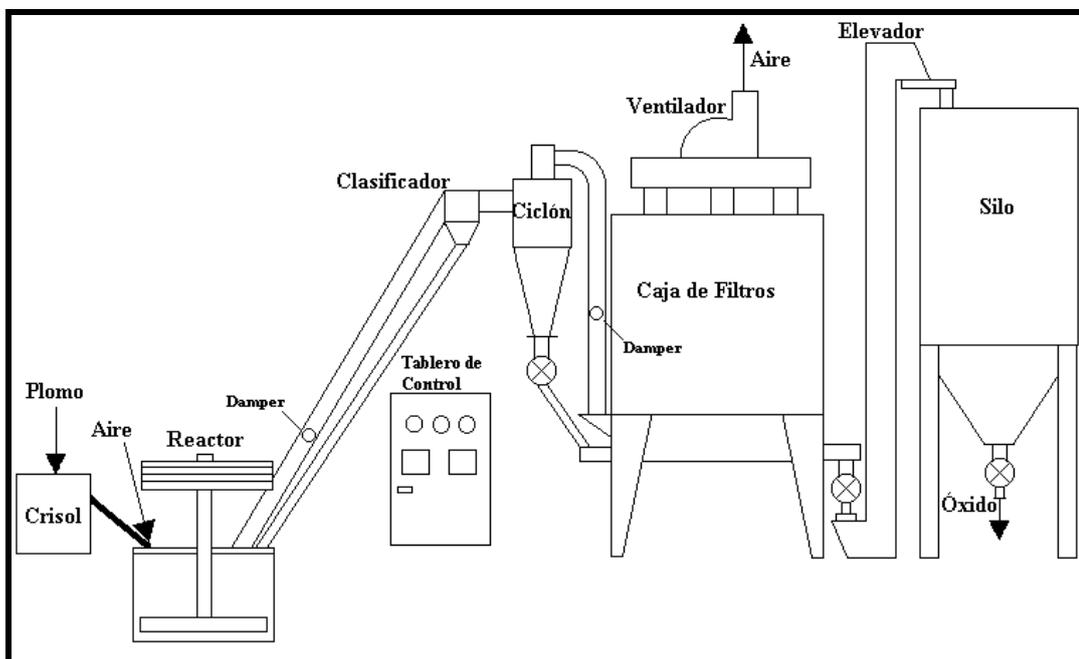


Figura N° 5. Sistema para la producción de Óxido de Plomo tipo Barton Pot
(Fuente: Acumuladores Titán)

2.2.6.2 FABRICACIÓN DE LAS PLACAS

La elaboración de las placas lleva consigo una serie de etapas para su culminación, entre estas se encuentra la elaboración de la pasta, la aplicación de la pasta a las rejillas y el proceso de curado. Vale destacar que estos son los procesos más importantes en la elaboración de las baterías ya que de ellos va a depender la capacidad de las mismas de producir energía eléctrica, debido a que esta capacidad depende directamente de la calidad de las placas producidas.

2.2.6.2.1 Mezclado

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 cada esfuerzo es hecho para que este proceso sea lo más rápido y con la menor interrupción posible (Welsh, 1999).

Generalmente se agrega una cantidad específica de agua dependiendo del r cipe que se desee preparar, además de 1000 Kg de óxido de plomo en una combinación de sus

componentes (αPbO , βPbO y plomo libre) se inyectan en el mezclador, este está montado en una plataforma elevada. Se agrega en este orden debido a que el mezclado es de tipo húmedo, en el mezclado seco se agregará primero el óxido y luego el agua. Un periodo de mezclado húmedo de 3-4 minutos es usualmente suficiente para asegurar uniformidad. 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.

Luego de mezclado el óxido con el agua se procede a añadir los componentes sólidos al mezclador, estos son:

Fibra: Material sintético fibroso (Dynel es el más común) 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 (Manual de Producción Titán).

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 (Manual de Producción Titán).

Ácido sulfúrico en un rango de gravedad específica entre 1,325-1,400 (dependiendo del tipo de óxido usado) y a una temperatura de unos 25°C es añadido a continuación. El ácido es dispensado en el mezclador a una velocidad controlada, por lo general se recomienda una rata de 10 litros por minuto. Cuando el ácido es añadido la temperatura se incrementa rápidamente, cuando la temperatura alcanza los 57°C, esta acción debe ser llevada a cabo más lentamente, para evitar que la pasta se queme con el ácido. En este punto también se enciende el sistema de enfriamiento del mezclador que consiste en una inyección de aire frío. El objetivo de esta etapa es alcanzar una temperatura máxima entre (65-70) °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 mezclado termina después que se ha añadido todo el ácido y cuando por consecuencia de la inyección de aire la temperatura descienda hasta 45°C. En este momento se realizan las pruebas que determinan la calidad de la pasta como lo son el peso cúbico y la plasticidad. Ajustes con agua o con ácido pueden ser hechos en este momento para ajustar dichos parámetros, pero no se debe añadir óxido como medio correctivo.

Estas dos propiedades tienen una influencia importante en las etapas siguientes en la fabricación de baterías. El peso cúbico o densidad está definida como peso por unidad de volumen de pasta, esta generalmente es expresada en gramos por centímetro cúbico. Su importancia radica en que a través de ella se determina el suministro teórico y la capacidad útil de la batería. La densidad es medida por el peso de una muestra de pasta en una "copa cúbica" (Figura No 6) (Viñal, 1955). 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.

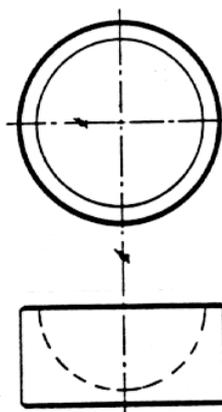


Figura N° 6. Copa cúbica para realizar prueba de Peso Cúbico

(Fuente: Acumuladores Titán)

Por otro lado la plasticidad es también de vital importancia porque es una medida de la suavidad de la pasta al ser aplicada sobre la rejilla. Su valor se determina a través

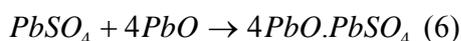
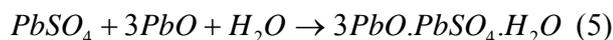
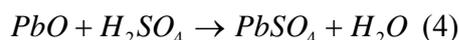
de una medida indirecta, se observa en el monitor del equipo la intensidad o amperaje del motor que gira las paletas internas del mezclador. Este valor debería estar en un rango entre 70 y 72 amperios.

Durante la elaboración de las pastas, se forma sulfato básico de plomo y se libera una cantidad considerable de calor. El sulfato de plomo actúa como pegamento otorgando a las placas la firmeza necesaria para su manipulación en las próximas etapas. Además, expande la pasta, lo cual posee un efecto importante en las características de la batería durante su operación subsecuente. Una pequeña expansión se traduce en dureza y en placas más densas. Por otra parte, una expansión demasiado grande puede causar el derramamiento del material activo y en consecuencia, acortar la vida útil de la batería (Hehner, 1985).

La reacción química que toma lugar en el proceso de curado depende de la composición de la pasta y de las reacciones que ocurren durante la primera etapa de mezclado de la pasta. Durante esta etapa, significativas cantidades de α y β PbO son convertidos en sulfatos básicos de plomo, de los cuales hay tres posibles variantes (Rand & Lam, 1992):

- ✓ Sulfato monobásico de plomo ($PbO.PbSO_4$)
- ✓ Sulfato tribásico de plomo ($3PbO.PbSO_4.H_2O$)
- ✓ Sulfato tetrabásico de plomo ($4PbO.PbSO_4$)

En la reacción inicial entre el ácido sulfúrico y el óxido de plomo, se forma el sulfato de plomo. 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 las siguientes reacciones (Kießling, 1992).



Uno de los factores que afecta las fases formadas, es el número de equivalentes de PbO (j) por equivalente de ácido. Este varía en diferentes pastas entre 5 y 13. Es natural esperar que el pH de la pasta se incremente con altos valores de j. Esto crea una condición favorable para la formación de sulfato tribásico de plomo ($3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$). A mayor porcentaje de ácido, menor es la basicidad de los sulfatos producidos. El efecto del contenido de ácido sulfúrico en la pasta es presentado en la Figura No 7, el nivel de sulfato monobásico está determinado por la relación ácido/óxido especificada en la formulación de la pasta, el contenido se incrementa cuando se utilizan mayores cantidades de ácido. Con bajas relaciones, que es lo que ocurre normalmente, el ácido debe ser añadido lentamente para mejorar la dispersión, de otra manera las diferencias de pH en la pasta podrían promover un alto contenido de sal monobásica (Rusin, 1992).

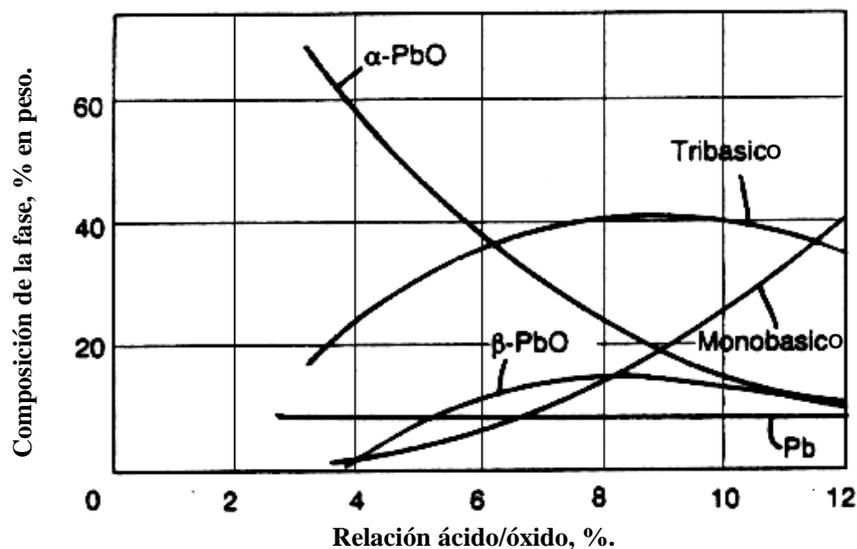


Figura N° 7. Dependencia de la composición de las diferentes fases en la pasta positiva con la cantidad de H_2SO_4 . (Fuente: Rand & Lam, 1992)

Cuando se usa la cantidad apropiada de ácido, no todo el PbO se convierte en sulfatos básicos de plomo en el mezclado. El βPbO es termodinámicamente menos estable a

temperatura ambiente que el αPbO , esto se evidencia en la transformación de αPbO en βPbO que ocurre durante el mezclado de la pasta. Se ha sugerido que el mezclado favorece este cambio de fase por la vía de un mecanismo de deformación inducida, sin embargo, otros han argumentado que este βPbO puede ser el resultado de una oxidación caliente del plomo libre. La presencia de βPbO , como componente inicial del óxido de plomo puede influenciar la formación de sulfatos básicos de plomo durante la siguiente etapa de curado de las placas (Rand & Lam, 1992).

No solamente la cantidad de ácido es importante, también la cantidad relativa de agua y la concentración resultante del ácido. Si el ácido es muy fuerte, la pasta se solidifica y pierde plasticidad sin importar cuán vigorosamente se agite. Si la concentración es demasiado baja, la pasta se hace notablemente suave. En cualquier caso, el empastado de la rejilla se hace difícil, el curado del material es frágil y las placas terminadas son susceptibles a altos niveles de corrosión del material activo durante la operación de las baterías.

La presencia de sulfato monobásico de plomo en la pasta es extremadamente indeseable, siendo éste el causante de la caída de la pasta de la rejilla durante la formación electroquímica y durante los ciclos de carga/descarga, debido a la fina forma de aguja que tienen sus cristales. Por esta razón, es indispensable restringir el contenido de esta sal en un nivel por debajo del 10%.

Bajo condiciones adecuadas de temperatura, el βPbO genera el sulfato tetrabásico más rápidamente que el αPbO . Por supuesto, esto trae como consecuencia que la presencia de βPbO sea esencial para la formación de sulfato tetrabásico (Rand & Lam, 1992).

Sin embargo, la temperatura máxima registrada durante el mezclado determina la composición de la fase y la morfología. Como se refleja en la Figura No 8, un pico de temperatura por debajo de 60°C resulta en una formación preferencial de sulfato tribásico, a temperaturas entre 65 y 75°C se forman ambos, y por encima de los 76°C predomina la formación de sulfato tetrabásico. Sin importar la temperatura, el sulfato monobásico se obtiene con altas relaciones ácido/óxido.

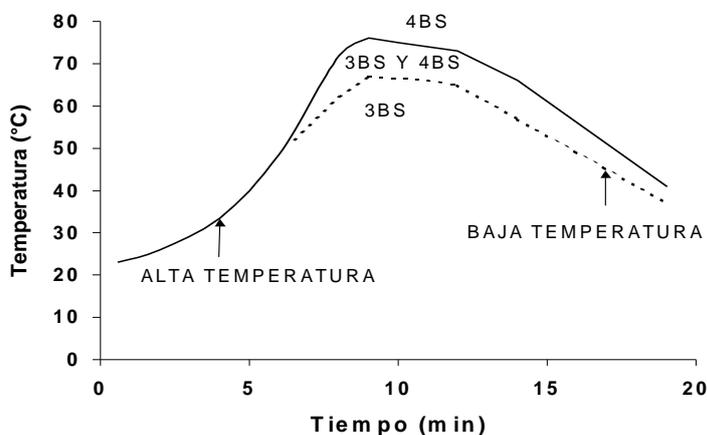


Figura N° 8. Efecto de la temperatura de la pasta, durante el ciclo de mezclado, en la formación de 3BS y 4BS. (Fuente Welsh, 1999)

La siembra de cristales tetrabásicos comienza a formarse y continúan creciendo mientras la temperatura de la pasta permanezca alta, es decir, por encima de 65°C. Esto resulta en un efecto adverso en la alta capacidad de descarga inicial de la batería, sin embargo estos cristales pueden fortalecer la placa y proveer de mayor durabilidad bajo condiciones de ciclos de carga/descarga.

Hacia el final del proceso de mezclado, el contenido de plomo libre se puede haber reducido hasta aproximadamente un 10% en peso, y la mezcla estará compuesta por algo de los materiales iniciales sin reaccionar y sulfato tetrabásico de plomo.

A continuación se presentan las características más importantes y que difieren entre los cristales tetrabásicos y los tribásicos:

Tabla N° 2. Principales características entre cristales tribásicos y tetrabásicos

CARACTERÍSTICA	Estructura Tribásica (3BS)	Estructura Tetrabásica (4BS)
Estructura cristalina	Prismática	Prismática
Tamaño de cristal	(5-9) μm	>10 μm
Distribución cristalina	Cristales dispersos	Cristales concentrados
Temperatura de formación de los cristales	<60°C	>75°C
Vida útil en baterías	Corta vida útil	Larga vida útil
Características eléctricas	Alta eficiencia en descargas cortas	Baja eficiencia en descargas cortas

2.2.6.2.2 Empastado

En la etapa de empastado 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.

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% (Rand & Lam, 1992). La humedad es medida en un equipo destinado para determinación de humedad, en donde calienta la muestra de pasta que el inspector desprende de la placa, 10 g medidos en una balanza, y realiza la medición por una diferencia de peso a causa del agua evaporada.

2.2.6.2.3 Curado

El curado es el proceso por el cual se obtienen niveles satisfactorios de cohesión y adhesión del material activo y mantener esta durante la formación de la placa. 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.

Durante este proceso se lleva a cabo la formación de los cristales tribásicos y tetrabásico fomentados en la etapa de mezclado.

En el proceso de curado ocurren tres etapas que aseguran la cohesión de la pasta en la placa, estos pasos son: un periodo de curado al vapor (también llamado "hidrofijación") para equilibrar la humedad entre las placas y alentar el desarrollo de los sulfatos básicos. El segundo es un tratamiento a baja humedad que trae como efecto la oxidación del plomo libre y por último un proceso de secado para reducir el contenido de agua a un bajo nivel, el cual es esencial para estabilizar el material activo (Jimenez, 2004).

Durante la etapa de curado existen una serie de reacciones que pueden ocurrir individual o conjuntamente, provocando que el material activo se endurezca y fortalezca, y se adhiera bien a la rejilla. Estas reacciones son:

- ✓ 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.

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 (Rand & Lam, 1992).

La generación y crecimiento de los cristales es altamente dependiente de las condiciones de temperatura y humedad aplicadas durante el periodo de curado al vapor. A temperaturas por debajo de 70°C, el sulfato tribásico es la especie predominante (curado tribásico). Como con la pasta, el tribásico se convierte en sulfato tetrabásico a altas temperaturas, siempre y cuando esté presente la cantidad adecuada de agua y se permita el suficiente tiempo para que la reacción química se desarrolle. El cambio de fase de 3BS a 4BS está acompañado por un cambio en el carácter morfológico en el material activo, los finamente divididos cristales de 3BS son remplazados por largos cristales de 4BS. Ambos tipos de cristales tienen una alargada forma prismática, como se observa en la Figura No 9.



Figura N° 9. Cristales de Sulfato de Plomo Tetrabásico (4BS)

(Fuente: Hammond Group, Inc.)

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 1% 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.

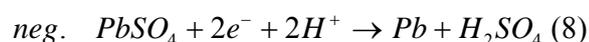
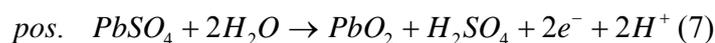
Inevitablemente, el secado viene acompañado por un encogimiento del material. Esto debe ser mínimo para tratar de retener la suficiente porosidad para evitar el comienzo de problemas de cuarteaduras. Por ello, un buen secado debe tener un balance entre la velocidad de evaporación superficial y la velocidad de los movimientos capilares del agua en el interior del material activo (Rand & Lam, 1992).

Los métodos avanzados de curado involucran altas temperaturas (por encima de los 70°C) y precisos ciclos de humedad con el fin de desarrollar cristales de sulfato tetrahidratado de plomo (4BS) en vez de los cristales tribásicos (3BS) producidos normalmente por los procesos estándar de curado.

2.2.6.3 FORMACIÓN INICIAL DEL MATERIAL ACTIVO

El dióxido de plomo y el plomo metálico conforman el material activo final de la batería de plomo ácido y estos están en un alto nivel de energía. Con el fin de llegar a este nivel de energía, ésta debe ser añadida, como ocurre durante la carga normal en forma de energía eléctrica (Kiessling, 1992).

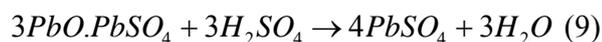
Para iniciar la formación las placas negativas y positivas son inmersas en ácido sulfúrico y conectadas a un rectificador. El rectificador actúa como una bomba removiendo electrones de la placa positiva y empujándolos hacia la negativa. La siguiente reacción esta simplificada y muestra solamente lo esencial:



Los iones hidrógeno (H^+) viajan de la placa positiva a la negativa para cerrar el circuito eléctrico y llevar las placas a un estado neutro.

Antes que las reacciones (7) y (8) puedan ser iniciadas, los poros deben ser llenados completamente con electrolito, que debido a fuerzas de capilaridad necesita solo unos minutos. Seguidamente se puede permitir la absorción de suficiente ácido para alcanzar una ligera reacción ácida ($pH=5$) lo que conlleva a una mejor conductividad eléctrica. Esto puede requerir al menos unos 30 minutos.

El ácido sulfúrico diluido usado como electrolito penetra en los poros de la placa e inmediatamente reacciona con el sulfato de plomo:



Donde se observa cómo los sulfatos básicos se convierten en sulfato neutro ($PbSO_4$). Esta reacción está unida a la generación de calor. Para 100 g de material activo con una composición aproximada de 9PbO por $PbSO_4$ unos 45kJ pueden ser generados permitiendo que la reacción se complete inmediatamente.

Es esencial que la superficie de la rejilla o, más precisamente, las capas de óxido/sulfato en la superficie de la rejilla sean mojadas con el electrolito para asegurar suficiente conductividad.

El material activo en esta etapa es un no conductor, debido a esto, la oxidación y reducción electroquímica solamente pueden tomar lugar en la superficie de la rejilla donde los electrones pueden fluir libremente por el metal (Kiessling, 1992). El sulfato de plomo es ligeramente soluble en ácido sulfúrico y solamente un poco más en agua. No obstante esta pequeña solubilidad es esencial, porque la reacción sólo toma lugar en el estado disuelto. Esto es llamado un mecanismo de disolución-precipitación, primero el sulfato se disuelve, y luego el dióxido de plomo y el plomo puro son precipitados sobre los electrodos.

2.2.7 ENSAYOS ELÉCTRICOS EN BATERÍAS DE PLOMO ÁCIDO

Luego que las baterías son colocadas en el almacén de producto terminado ya están listas para salir a su distribución, no sin antes realizar pruebas que verifiquen el buen funcionamiento de los acumuladores. Estos ensayos son realizados en el Laboratorio de Aseguramiento de la Calidad de la planta y están certificados por SENCAMER. Los mismos consisten en simular la operación del acumulador en condiciones críticas de trabajo, con el fin de inspeccionar y supervisar la correcta operación de las baterías. Dentro del laboratorio los ensayos mas rutinarios son: Capacidad de Reserva, Capacidad nominal 20 horas, Ciclos S.A.E, Rendimiento en el Arranque, Vibración, Ciclos de sobrecarga, Consumo de Agua y Aceptación de Carga.

Para la evaluación de las baterías de este trabajo se realizaron los cuatro primeros ensayos, ya que estos están relacionados con la vida y durabilidad del acumulador.

2.2.7.1 CAPACIDAD DE RESERVA

Es el tiempo expresado en minutos, durante el cual un acumulador nuevo completamente cargado puede suministrar una corriente constante de 25A a una temperatura estándar de 27 °C, manteniendo un voltaje final específico (12V) (Hehner, 1985) (FONDONORMA, 2008).

En otras palabras es la facultad que tiene un acumulador de proveer la suficiente energía al carro encendido, y/o los sistemas auxiliares funcionando por un buen tiempo, en caso de falla del alternador.

2.2.7.2 CAPACIDAD NOMINAL 20 HORAS

Es la capacidad indicada por el fabricante, expresada en Amperes por hora (Ah), en condiciones determinadas de temperatura (27 °C), intensidad de carga y tensión final, resultante de someter al acumulador a una descarga de acuerdo a un régimen de 20 horas. La capacidad nominal es el método estándar utilizado para evaluar la eficiencia del uso de la masa activa en la batería (Hehner, 1985) (FONDONORMA, 2008).

2.2.7.3 CICLOS S.A.E. (SOCIETY AMERICAN ENGINEERING)

Los ciclos S.A.E., son un método estandarizado para evaluar la vida útil del producto. Aunque se realizan a condiciones estándar de laboratorio, la cual es muy distinta a la condición de uso final del producto, se considera un buen método para comparar el tiempo de vida de un acumulador, lo que significa que una batería que pueda soportar un mayor número de ciclos a condiciones de laboratorio, debe tener un mayor tiempo de vida útil durante su operación normal.

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 25 A durante 10 min y las descargas de 25 A durante 4 min. En este ensayo se simula la condición de servicio del acumulador a condiciones máximas de trabajo, es decir, se está suponiendo que la temperatura del vehículo automotor está a 75 °C, mientras está siendo cargada y descargada constantemente, con la finalidad de evaluar la recargabilidad de las placas (Limpio, 2009).

2.2.7.4 RENDIMIENTO EN EL ARRANQUE

Dentro del ensayo de Ciclos SAE se utiliza la prueba de Rendimiento en el Arranque que consiste en la descarga expresada en amperes que puede dar una batería durante 30 s, a una temperatura dada que puede generar un acumulador completamente cargado hasta un voltaje igual o superior a 1,2 V por celda, lo que genera 7,2 V en toda la batería. Semanalmente cada vez que se cumplan los ciclos, se debe realizar dicho ensayo, para determinar que la batería aún pueden proporcionar potencia durante el arranque, ya que esto es lo que simula la misma (Hehner, 1985).

El ensayo rutinario de Rendimiento en el Arranque se lleva a cabo a una temperatura del electrolito de 0°C y no a 27°C como en el ensayo de ciclo SAE.

Para hacer de más fácil comprensión el fundamento y el análisis de los resultados de estos ensayos eléctricos ilustramos la siguiente tabla explicativa:

Tabla N° 3. Fundamento y Resultado de los Ensayos Eléctricos

ENSAYO	FUNDAMENTO	RESULTADO
Capacidad de Reserva	Descarga constante de 25 Amp hasta que el voltaje de la batería sea igual a 10,5 V	Expresado en minutos: Indica el tiempo que la batería soporta la descarga
Capacidad Nominal 20 horas	Descarga superficial (depende del modelo) hasta que el voltaje de la batería sea igual a 10,5 V	Expresado en Ah: Indica la cantidad de energía que la batería entrega en una descarga de 20 horas
Ciclo SAE	Descarga a 25 Amp por 4 min, seguido de una carga de 25 Amp por 10 min y luego un reposo de 1 s. Esto es igual a un ciclo. Durante una semana se realizan 430 ciclos	Expresado en número de ciclos: Simula el comportamiento de la batería en condiciones extremas de trabajo
Rendimiento en el Arranque	Descarga profunda (la corriente varía según el modelo) durante 30 s.	Expresado en voltaje: Indica la capacidad de descarga del acumulador durante 30 segundos

2.2.8 SURECURE

Este producto comercial, desarrollado por Hammond Group, Inc., presenta una tecnología que, presumiblemente, reduce de manera considerable el tiempo para curar las placas positivas de las baterías de plomo ácido.

Basándose en su experimentación interna afirman que con la mera adición de 1% en peso de su producto, que está constituido por sulfato de plomo tetrabásico (4BS) con tamaño de partículas de 1 micron, se logra reducir el tiempo de curado de las placas así como mejorar su rendimiento en ensayos de laboratorio. También afirman que el curado se puede llevar a cabo a menor temperatura con el aditivo.

Morfológicamente el aditivo funciona como una semilla que promueve la conversión de los finos cristales de sulfato de plomo tribásico (3BS) a un mayor número de cristales pequeños de sulfato de plomo tetrabásico (4BS) durante la etapa de curado, al mismo tiempo que mejora de la estructura de cristal y la reproducibilidad. Los cristales tetrabásicos, por su tamaño y área, proveen de mayor rigidez a la matriz y esto resulta en una placa fuerte. Esta estructura trae consigo un positivo efecto durante la formación y en la vida de la batería.

Una reducción en los tiempos de curado conlleva a beneficios económicos ya que se podría curar un mayor número de placas en un periodo determinado de tiempo, lo que acarrea que el proceso sea más productivo. De igual manera si el curado es realizado a menor temperatura trae como consecuencia una reducción en los costos de producción y mano de obra.

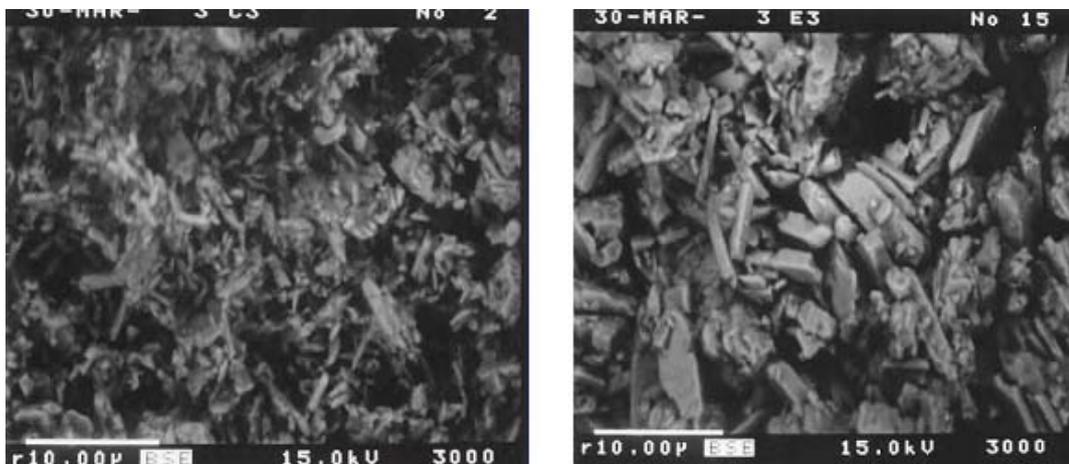


Figura N° 10. Estructura cristalográfica de la placa. Sin aditivo (Izq.) y con aditivo (Der.) (Fuente: Hammond Group, Inc.)

2.2.9 ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS

2.2.9.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica permite la caracterización de materiales sobre un área preseleccionada en la muestra. La prioridad radica en la capacidad de análisis químico, con lo que se puede definir como un método no destructivo, que permite conocer la composición química de partículas diminutas en la superficie de muestras sólidas, con una resolución espacial de alrededor de 1 μm .

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico de barrido, es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de microscopios electrónicos de barrido sólo requieren que estas sean conductoras. En este tipo de microscopios la muestra es recubierta con una capa de

metal delgado, generalmente una aleación de platino-paladio, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones.

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla.

A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

Para su funcionamiento es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes.

Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por dos lentes, condensador y objetivo, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se

barre este fino haz electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

2.2.9.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La cristalografía de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se divide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

La Difracción de Rayos X ocurre sólo cuando la longitud de onda es del mismo orden que los centros de dispersión. Así, para estas ondas electromagnéticas se necesitan rejillas de dispersión del orden de Å. Sólo en la naturaleza y, en particular, en las separaciones interatómicas se encuentran estas distancias. Lo anterior se deduce de la ley de Bragg.

En la ecuación (10) se debe cumplir que $\text{sen}(\theta)$ sea menor que uno entonces se tiene que:

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \text{sen}(\theta) < 1 \quad (10)$$

Por consiguiente $n\lambda$ debe ser menor que $2d$. Para el primer máximo de difracción $n=1$ y se debe cumplir para que exista difracción que $\lambda < 2d$.

Existen tres métodos para producir Difracción de Rayos X, el Método de Laue, el Método de rotación de cristal y el Método de polvo cristalino. Este último será el empleado en el análisis de las placas curadas.

El cristal a analizar es reducido a polvo de tal manera que forme un conjunto de pequeños cristales. Si se tuviese un cristal y en él se hiciera incidir un haz monocromático, el haz se difractaría a un ángulo en particular. Al hacer girar este cristal de 0° a 360°, el haz formará un cono cuyo eje coincide con el del haz incidente. El interés de este método en tomar varios cristales, es formar este cono con las distintas orientaciones posibles de los diversos cristales.

La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama problema con uno de los coleccionados.

Actualmente existen programas informáticos que nos permiten realizar este proceso de manera automática; se cuenta además con las bases de datos JCPDS, lo cual facilita enormemente la identificación de fases cristalinas por el método de polvo.

2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de experimentos tiene una amplia aplicación en ingeniería, de hecho, se puede ver la experimentación como parte del proceso científico y como una de las formas de averiguar como un sistema o proceso se lleva a cabo.

El diseño de experimentos es, esencialmente, el patrón de las observaciones a ser coleccionadas, dicho de otra manera, es el diseño de experimentos quien indicará, cuáles y cómo tomar los datos. El procedimiento general en una investigación científica es formular hipótesis y luego verificarlas, a través de los datos recolectados. Pudiera resultar peligroso analizar datos que no hayan sido obtenidos mediante experimentos planificados en forma apropiada. De no ser así, al analizar la información se pueden cometer desde el punto de vista estadístico errores determinantes como inconsistencia en los datos, rango de variables limitados o variables con correlaciones erradas.

Para que un diseño de experimentos sea efectivo debe cumplir con pautas que simplifiquen su aplicación, algunas de ellas son: proporcionar la máxima cantidad de información pertinente al problema bajo investigación, el diseño debe ser tan simple como sea posible y debe determinar el mejor valor de las variables “X” que influyen a “Y”, de modo que “Y” sea pequeña, tenga siempre un valor cercano al valor nominal deseado y minimice los efectos de las variables incontrolables.

2.3.1 ETAPAS DE UN DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de experimentos lleva implícito una serie de etapas o pasos que van desde la concepción del problema, pasando por la determinación de los datos a evaluar, hasta la realización del análisis de varianza; lo que comprueba de idoneidad del modelo.

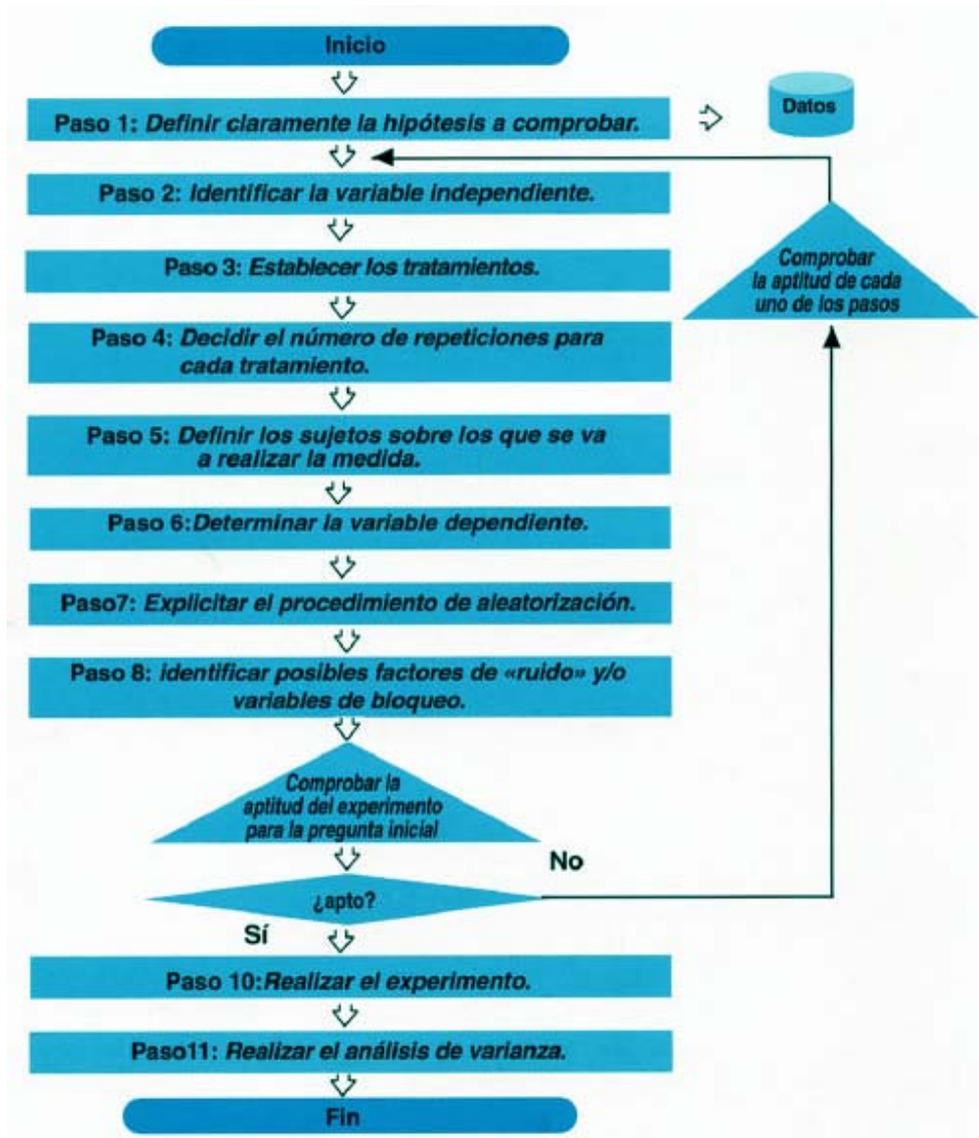


Figura N° 11. Etapas de un Diseño de Experimentos (Fuente: fundibeq)

A continuación se detallan las etapas en un diseño de experimentos:

Etapas 1: Definir claramente la hipótesis a comprobar

Es de importancia fundamental identificar de forma muy específica el objetivo del experimento, es decir, la pregunta exacta que se quiere contestar o la hipótesis que se necesita contrastar.

Etapa 2: Identificar la variable independiente

La variable independiente representa la característica que, suponemos, influye sobre los valores de la variable dependiente. Puesto que, para la realización del experimento, se le asignarán diferentes valores, hay que asegurarse que esté en nuestro poder manipularla.

Etapa 3: Establecer los tratamientos

En base a la naturaleza de la variable, las condiciones reales del proceso o situación y la pregunta específica que se quiere contestar, se identificarán los valores o el recorrido de valores de la variable independiente, relevantes para el experimento y se establecerán los tratamientos a efectuar.

Etapa 4: Decidir el número de repeticiones para cada tratamiento

Es absolutamente aconsejable realizar varias observaciones para cada nivel de tratamiento (condición experimental), para que los errores de medición e influencias no controladas de variables extrañas puedan contrarrestarse entre sí.

Etapa 5: Definir los sujetos sobre los que se va a realizar la medida

Se debe tener en claro qué medida se va a realizar sobre que objeto en particular, dicha medida puede cambiar dependiendo el sujeto en estudio.

Etapa 6: Determinar la variable dependiente

Sólo puede existir una única variable dependiente. Esta deberá tener, necesariamente, un nivel de medida continuo, o lo más próximo a ese extremo que sea posible. Cuantas más posibilidades de apreciar diferencias entre distintas observaciones ofrezca la variable dependiente, más se favorecerá la sensibilidad de la misma a los distintos tratamientos.

Etapa 7: Explicitar el procedimiento de aleatorización

Esta es una parte muy importante del diseño, ya que asegurará que las diferencias que se encuentren entre los tratamientos son debidas a ellos mismos y no a efectos laterales no deseados. Un procedimiento muy fácil y común para asignar los sujetos a los diferentes tratamientos al azar es el siguiente: Numerar los sujetos y hacer para cada sujeto un papel con el número correspondiente. Poner todos los papeles en una

bolsa y mezclarlos. Extraer, para cada tratamiento, tantos papeles "a ciegas", cuantas son las observaciones planificadas para el mismo.

Etapa 8: Identificar posibles factores de "ruido" y/o variables de bloqueo

Analizar la futura situación experimental e identificar los factores que puedan, además de la variable independiente, influir sobre los valores de la variable dependiente. Según su relevancia y las posibilidades técnicas, la decisión a adoptar respecto a los factores de ruido y/o variables de bloqueo, será la siguiente:

- Tenerlos bajo control (constantes), a lo largo de todas las observaciones.
- Integrarlos en el diseño, como variable de bloqueo.
- Transformarlos en una variable independiente. Esto será necesario, aunque se complique notablemente el Diseño de Experimento desde el punto de vista estadístico, cuando su influencia sobre la variable dependiente resulte ser relevante.
- O bien se espera que la aleatorización sea suficiente para que sus efectos se contrarresten en las repeticiones de cada tratamiento. Esta posibilidad será aceptable sólo si la variable en cuestión está fuera de nuestro control y se considera que su influencia es bastante limitada. Su efecto se englobará dentro del "error experimental", o "ruido".

Etapa 9: Comprobar la aptitud de experimento

Esto consiste en cerciorarse si el procedimiento descrito da una respuesta satisfactoria a la pregunta o hipótesis inicial.

Etapa 10: Realización del experimento

Se crearán las condiciones experimentales (tratamientos) y se efectuarán las observaciones según el plan establecido, teniendo un cuidado particular en evitar posibles influencias extrañas sobre los valores de la variable dependiente. Se registrarán los resultados del experimento, anotando además toda la información posiblemente relevante sobre las circunstancias prácticas de cada observación.

Etapa 11: Realizar el Análisis de Varianza (ANOVA)

El proceso de realización del Análisis de Varianza será descrito en un ítem a parte (Ver sección 2.3.3).

2.3.2 **PRINCIPIOS BÁSICOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.**

Reproducción: es la repetición del experimento básico y no múltiples lecturas sobre el elemento base. Proporciona una oportunidad para que los efectos de las variables extrañas, e incontroladas se compensen. La reproducción es deseable ya que proporciona una estimación del error experimental que actúa como una “Unidad Básica de Medida”, para indicar el significado de las diferencias observadas o para determinar una amplitud del intervalo de confianza.

Aleatorización: es aquella técnica utilizada para reducir la influencia no predeterminable de variables extrañas sobre los resultados del experimento. La aleatorización consiste en asignar los sujetos a los distintos niveles de tratamiento al azar, con la esperanza de que los efectos extraños se contrarresten entre los distintos sujetos y observaciones que componen cada nivel de tratamiento.

Control Local o Análisis por bloques: es una técnica que se usa para aumentar la precisión del experimento. Un bloqueo 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 (Montgomery & Runger, 2005).

2.3.3 **ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)**

El Análisis de Varianza ANOVA, por sus siglas en inglés (Analysis of Variance), consiste en una colección de modelos estadísticos y sus procedimientos asociados, que sirve para comparar si los valores de un conjunto de datos numéricos son significativamente distintos a los valores de otro o más conjunto de datos. El procedimiento para comparar estos valores está basado en la varianza global observada en los grupos de datos numéricos a comparar. Al igual que el diseño

estadístico de experimentos, el ANOVA parte de los mismos supuestos que deben de cumplirse.

El procedimiento de análisis de varianza, 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 del ANOVA, se reúne una evidencia muestral de cada población bajo estudio y se usan estos datos para calcular un estadístico del prototipo. 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 se acepta la hipótesis nula (Mendenhall & Sincich, 1997).

El ANOVA tradicional parte de descomponer la variación total de la muestra, en dos componentes:

$$\text{Variación Total (SCTotal)} = \text{Variación Entre Grupos (SCTr)} + \text{Variación Dentro del Grupo (SCE)} \quad (11)$$

donde:

SCTotal: Suma de los cuadrados totales (Variación total).

SCTr: Suma de los cuadrados por tratamiento (Variación entre los grupos o niveles).

SCE: Suma cuadrado de los errores (Variación dentro del grupo o nivel).

Esta igualdad básica indica que la variación total es igual a la suma de la variación o dispersión entre los grupos, más la variación o dispersión dentro de cada grupo. Los grupos están definidos por los niveles de factor. Lo anterior se puede expresar de la siguiente forma:

$$\sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} (Y_{ij} - \bar{Y})^2 = \sum_{j=1}^k n_j (\bar{Y}_j - \bar{Y})^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} (Y_{ij} - \bar{Y}_j)^2 \quad (12)$$

donde:

i: Observación i-ésima dentro del grupo.

j: Nivel j-ésimo de un factor.

k: Observación k-ésima dentro del grupo (réplica).

n: Cantidad de la muestra en cada nivel.

Y_{ij} : Valor de la observación.

\bar{Y} : Valor promedio de la muestra total.

\bar{Y}_j : Valor promedio del nivel j.

Dado que a través del ANOVA se persigue saber si los distintos niveles de un factor influye en los valores de la variable de interés, para que ocurra esto se tiene que dar simultáneamente que el comportamiento de la variable sea lo más distinto posible para los diversos niveles del factor, y a su vez, que dentro de cada grupo los valores sean lo más homogéneos posibles, en otras palabras, se tiene que dar que la variación “dentro de los grupos” sea mínima, y que la variación “entre los grupos” sea máxima. El paso final en el ANOVA requiere el cálculo de un cociente con la estimación del método “entre” en el numerador y la estimación del método “dentro” en el denominador. Si la hipótesis nula (H_0) de que las poblaciones tienen la misma media es cierta, esta razón consiste en dos estimaciones separadas de la misma varianza y, se puede obtener la distribución F (Fisher) si las medias poblaciones no son iguales. La estimación en el numerador estará excedida, y el resultado será un coeficiente muy grande. Al consultar la distribución F no es probable que un cociente tan grande haya sido obtenido de esta distribución, y la hipótesis nula será rechazada. La prueba de hipótesis en el ANOVA es de una cola: un estadístico F grande llevará al rechazo de la hipótesis nula y un valor pequeño hará que no se rechace.

Según el teorema de Cochran, la relación de dos variables distribuida según Chi-Cuadrada dividida por sus grados de libertad sigue una distribución F.

$$F_{\alpha} = \frac{\left(\frac{SCTr}{(k-1)} \right)}{\left(\frac{SCE}{(N-k)} \right)} \quad (13)$$

Tiene una distribución $F_{0, k-1, N-k}$

donde:

F_α : Valor estadístico crítico de Fisher con un nivel de significación α ($\alpha = 0,05$).

N : Tamaño total de datos de las k muestras.

F_0 : Valor estadístico para probar la igualdad de medias de los tratamientos (H_0), determinado a través de tablas.

Luego sí: $F_0 > F_\alpha$ se rechaza la hipótesis nula.

2.3.3.1 CONDICIONES GENERALES PARA LA APLICACIÓN DEL ANOVA.

Para poder considerar los resultados arrojados por el ANOVA como confiables hay que considerar y verificar los siguientes supuestos básicos, de no cumplir con los mismos no se podría confiar ni se podrá llegar a ninguna conclusión con los resultados arrojados por análisis de varianza (Miller & Miller, 2002).

Independencia de los errores: los errores experimentales han de ser independientes. Se consigue si los sujetos son asignados aleatoriamente. Es decir, se consigue esta condición si los elementos de los diversos grupos han sido elegidos por muestreo aleatorio. Este supuesto se puede demostrar tanto de forma numérica y gráfica, la primera se demuestra mediante las pruebas de Durbin – Watson y la prueba de Rachas, el método gráfico consiste en graficar los residuos contra el tiempo (secuencia en que se fueron obteniendo). Si la gráfica muestra un tendencia de muy pocas o muchas rachas arriba y debajo de cero se dice que no hay independencia. En caso de no observar estos patrones se dice que los errores son independientes.

Normalidad: se supone que los errores experimentales se distribuyen normalmente. Se supone que cada medición de la variable de interés se distribuirá normalmente. Para comprobar la normalidad se puede aplicar un test de ajuste a la distribución normal como el de Kolmogov-Smirnov y Liliefors, además se cuenta con un método gráfico de comprobación basado en la prueba de Daniels, la cual consiste en graficar los residuos en un papel probabilístico; si la gráfica tiende a parecerse a una recta se dice entonces que sigue una distribución normal.

Homogeneidad de Varianzas (Homocedasticidad): la varianza de los grupos ha de ser homogénea $\sigma^2_1 = \sigma^2_2 = \dots = \sigma^2_K$, ya que están debidas al error. Al igual que en los casos anteriores se dispone de métodos gráficos para verificar esta condición, se grafican los errores contra su valor esperado (residuos contra valor esperado). Si esta gráfica no muestra ningún patrón (forma de embudo) que haga pensar que las varianzas difieren se dice que las varianzas son constantes.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las acciones realizadas con la finalidad de cumplir con los objetivos propuestos.

Para la consecución de los objetivos planteados, que se basan en el análisis de la estructura de las placas y el comportamiento de las baterías en los ensayos típicos realizados en el laboratorio, primeramente se debió tener muy en claro el funcionamiento de un acumulador de plomo ácido, conocer de manera general en qué consiste, etapas, y límites permisibles del proceso de fabricación.

Por lo tanto la línea de acción para este trabajo de investigación se esboza de la siguiente manera:

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Es la base de toda investigación científica, en ella se realizó una documentación bibliográfica, mediante la búsqueda y revisión de referencias bibliográficas, documentos, publicaciones periódicas, normas, trabajos anteriores respecto al tema y temas afines. Además de familiarizarse en el manejo de equipos que componen el proceso y aquellos destinados a la realización de las pruebas de laboratorio.

3.2 SELECCIÓN DEL MODELO PILOTO

La selección del modelo de batería utilizado en las pruebas se basó en la disponibilidad de resultados en pruebas anteriores, lo que facilite el proceso de manufactura y evaluación de las muestras. Además en modelo en cuestión debió ser de amplio uso.

El modelo seleccionado inicialmente fue el 43R-700, debido a que al momento de iniciarse las pruebas, las placas utilizadas para elaborar este modelo eran producidas con otra tecnología (placas expandidas), se tomó la decisión de utilizar dos modelos de baterías basándose en el estudio de la influencia del aditivo en baterías que presentaran, según registros previos del laboratorio, bajos rendimientos en los ensayos eléctricos. Los modelos seleccionados fueron el 65-900 y en 24-900, ambos modelos presentan requerimientos similares en los ensayos de laboratorio y además cantidades equivalentes de material activo.

3.3 ELABORACIÓN DE MUESTRAS

El mezclador es alimentado por 4 silos que contienen el óxido y cada uno de estos a su vez es llenado simultáneamente con óxido proveniente de 4 reactores, por lo que el óxido que llega a la etapa de mezclado es una combinación de todos los reactores. Antes de iniciar con el proceso de mezclado, proceso en el cual se elaboraron las diferentes muestras, se tenía que asegurar que el óxido de plomo utilizado cumpliera con las especificaciones para asegurar una pasta de buena calidad. Para esto se tomó una muestra de óxido en polvo que iba a ser alimentado al mezclador antes de realizar cada una de las muestras, y a dicho óxido se le realizaron pruebas de plomo libre, la cual consistió en determinar la cantidad de plomo sin reaccionar presente en el óxido de la pasta, y absorción de ácido, para garantizar la reactividad del óxido en presencia del ácido sulfúrico. El porcentaje de plomo libre debe estar entre 24 y 30 %, mientras que la absorción de ácido debe ser mayor a 160 mg H₂SO₄ /g óxido.

Luego se determinaron las características que debía tener cada pasta positiva (material activo) durante el mezclado para formar las placas con las cuales se realizaron los ensayos. Esto se basó en establecer la cantidad de agua y ácido necesaria para obtener una pasta con una densidad específica para luego formular tres lotes consecutivos de pasta con los siguientes parámetros:

- ~ Muestra 1: muestra estándar: se elaboró una pasta bajo los requerimientos internos de la empresa en cuanto a plasticidad y peso cúbico (densidad).
- ~ Muestra 2: muestra con SURECURE®: esta pasta cumplió de igual manera con los requerimientos de la empresa y a su vez contiene un 1% en peso de SURECURE®.
- ~ Muestra 3: muestra con SURECURE® y baja densidad: pasta contentiva de un 1% de SURECURE® en peso y que al mismo tiempo una densidad aproximada de 3,9 g/cm³.

Para obtener muestras con las características expuestas se procedió a realizar la pasta para la muestra 1 siguiendo el protocolo de la empresa, a continuación se realizó la segunda muestra con el procedimiento anterior y agregando el aditivo justo antes de la caída del ácido, para finalmente, por un estudio realizado con anterioridad que se basó en hecho de que la densidad de la pasta depende de la cantidad de los elementos que la componen y que cada mezclado se hace con 1000Kg de óxido, proceder a variar la cantidad de ácido suministrado dejando constante la cantidad de agua y agregando el aditivo, hasta obtener la densidad requerida.

Para cada modelo de baterías utilizado se necesitaron modelos de placas diferentes. Durante la elaboración del primer lote de pastas se utilizaron rejillas para producir baterías del modelo 65-900, durante el segundo lote de pastas se utilizaron rejillas para baterías 24-900.

Por requerimientos de la empresa se propuso realizar una cuarta muestra durante la segunda corrida, que consistió en:

- ~ Muestra 4: muestra sin SURECURE® y baja densidad: pasta sin el aditivo y que a su vez tuviese una densidad aproximada de 3,9 g/cm³.

Esto con el fin de analizar la influencia de la densidad en la formación de los cristales de sulfato de plomo durante en proceso de curado, y en los consecuentes ensayos eléctricos.

Luego que la pasta fue realizada y aplicada a las rejillas, las placas obtenidas fueron identificadas por muestra, colocadas en paletas y tapadas con plásticos para evitar la pérdida de humedad.

3.4 VERIFICACIÓN DEL TIEMPO DE CURADO DE LAS PLACAS

En el proceso de curado las muestras de placas fueron llevadas a los hornos de curado, donde la Muestra 3 fue tratada con un programa de curado tribásico (3BS) y las Muestras 1,2 y 4 con un perfil tetrabásico (4BS). Durante este proceso se registró la temperatura del horno y de las placas, utilizando un equipo de medición GRAPHTEC mididi LOGGER GL200 el cual registró las temperaturas cada media hora con el fin de determinar el tiempo real de curado para cada una de las diferentes muestras. La determinación del tiempo real de curado se basa en una diferencia de temperaturas. Al inicio del curado la temperatura de las placas es mayor a las del horno debido a que el material activo se encuentra reaccionando, en el momento en que la temperatura de las placas sea igual a la del horno se dice que concluyó el curado, ya que el material activo no está reaccionando. Luego de esto, la temperatura de las placas continúa descendiendo a causa de la evaporación de la humedad de las placas, para finalmente igualarse a la temperatura del horno, momento en el cual termina el secado.

3.5 EVALUACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MATERIAL ACTIVO

Una vez que las placas fueron curadas se tomó muestra de cada tipo y se realizó el análisis de MEB, donde se comparó la cantidad y morfología de los cristales formados entre las muestras contentivas de SURECURE[®] y la que no lo contiene. También se realizó un análisis de DRX con el fin de verificar los elementos que están presentes en cada muestra.

Las placas ya curadas fueron llevadas a la línea de ensamblaje donde se armaron las baterías utilizando el mismo lote de placas negativas para las distintas muestras e identificando cada grupo de baterías.

3.6 EVALUACIÓN DE LAS BATERÍAS EN ENSAYOS ELÉCTRICOS

Después que las baterías estaban armadas y cargadas fueron llevadas al laboratorio donde se le realizaron las pruebas de Capacidad de Reserva y Capacidad 20 horas, donde se simularon situaciones extremas del uso del acumulador, a través de cargadores BITRODE LCN de 25A, teniendo como expectativa cumplir los requerimientos que aseguran la calidad del producto. Estos requisitos variaron según el modelo de la batería.

3.7 EVALUACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DEL ACUMULADOR

Esta evaluación se hizo a través de un ensayo de ciclos, conocido como Ciclo SAE, el cual considera un buen método para simular el tiempo de vida de un acumulador, lo que significa que una batería que pueda soportar un mayor número de ciclos a condiciones de laboratorio, debe tener un mayor tiempo de vida útil durante su operación normal. Cada vez que se culminaba un ciclo SAE se realizaba la prueba de rendimiento en el arranque con la finalidad de conocer el momento hasta el cual la batería puede seguir suministrando energía.

Cada una de estos ensayos eléctricos manifiesta un aspecto del comportamiento de la batería, por ejemplo, se considera que el Rendimiento en el Arranque es un ensayo representativo de la resistencia interna de la batería, la Capacidad 20 horas permite definir la eficiencia del material activo limitante, el ensayo de Capacidad de Reserva es un resultado intermedio donde influyen tanto la resistencia interna, como la eficiencia del material, y la prueba de ciclos SAE evalúa la recargabilidad de las placas.

3.8 REALIZACIÓN DEL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

De los resultados obtenidos en las diferentes pruebas de capacidad, ciclos y rendimiento en el arranque, se realizó un tratamiento estadístico, utilizando el software MINITAB[®], con el fin de determinar las variables estadísticas que apliquen, niveles, correlación entre las variables, errores experimentales y pruebas de hipótesis, que permitan establecer la influencia del aditivo en el desempeño de las baterías en ensayos de laboratorio y las variables de salida, que no son otra cosa que los resultados de las diferentes pruebas aplicadas. Todo esto con el fin de evaluar de forma estadística los resultados obtenidos.

A continuación se ilustra el procedimiento seguido en manera de esquema, para cada uno de los modelos de batería utilizados:

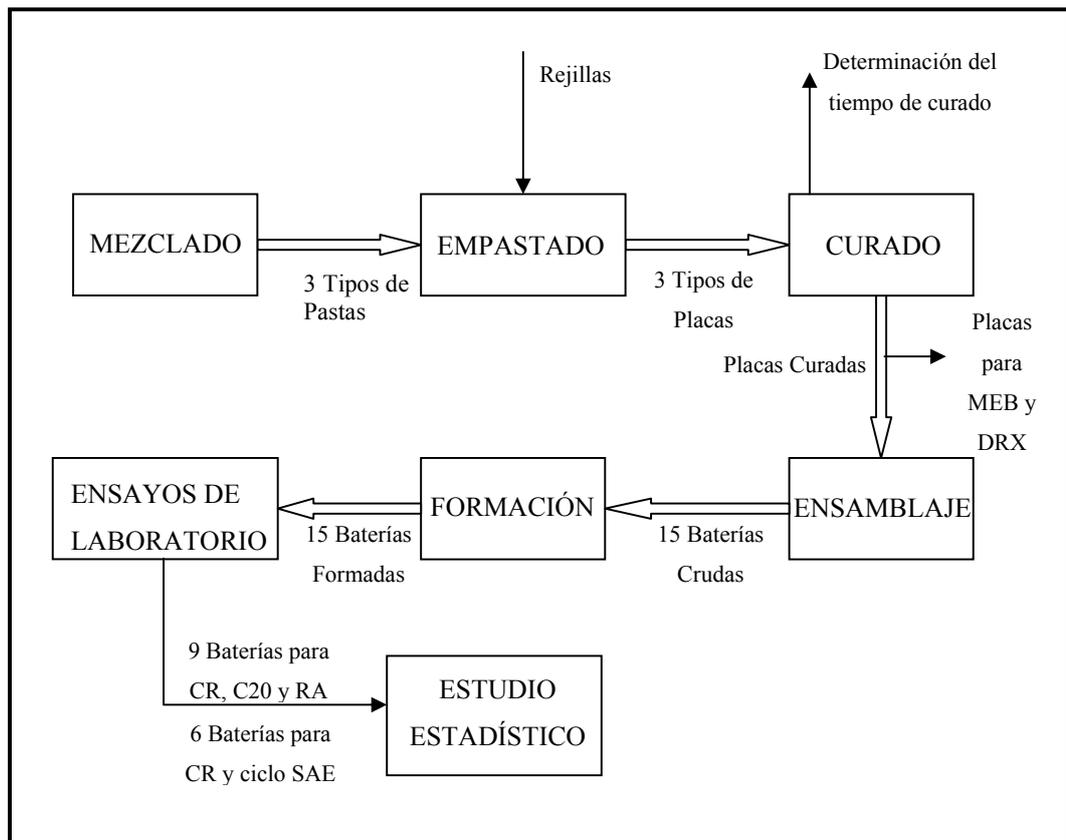


Figura N° 12. Esquema del Experimento. Batería 65-900

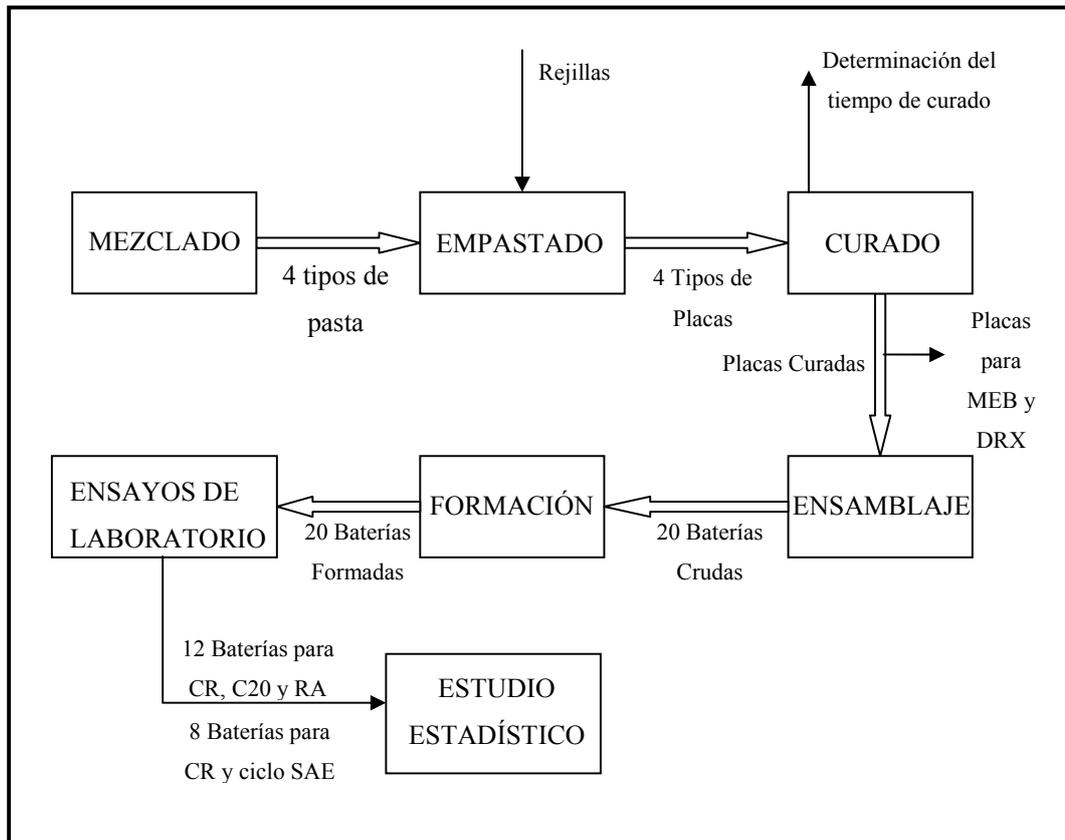


Figura N°13. Esquema del Experimento. Batería 24-900

3.9 PLAN DE EXPERIENCIAS

Debido a que se realizaron distintas muestras de placas para cada modelo de baterías, el plan de experiencias se divide según el modelo de la siguiente manera:

BATERÍAS 65-900

Partiendo del hecho de haber trabajado con tres tipos de placas diferentes con lo que se produjo tres familias o grupos de baterías. A cada grupo de baterías se le realizaron los diferentes ensayos de laboratorio. Todas las baterías fueron ensayadas en

Capacidad de Reserva, las baterías que se ensayaron en Capacidad Nominal 20 horas también fueron ensayadas en Rendimiento en el Arranque y las que no se colocaron en Capacidad Nominal 20 horas fueron sometidas a Ciclos de Vida útil.

BATERÍAS 24-900

Se realizaron cuatro tipos de placas diferentes, con ellas se elaboraron cuatro familias. Todas las baterías fueron ensayadas en Capacidad de Reserva, las baterías que se ensayaron en Capacidad Nominal 20 horas también fueron ensayadas en Rendimiento en el Arranque y las que no se colocaron en Capacidad Nominal 20 horas fueron sometidas a Ciclos de Vida útil.

Por lo anterior se dispuso realizar 5 baterías por grupo, 3 de ellas fueron evaluadas en Capacidad de Reserva, Capacidad Nominal 20 horas y Rendimiento en el Arranque y a las 2 restantes se le aplicaron ensayos de Capacidad de Reserva y Ciclos SAE.

Los ensayos de Capacidad de Reserva y Capacidad 20 horas fueron realizados tres veces por batería.

La cantidad de baterías ensayadas del modelo 65-900 fue 15, y la cantidad de baterías ensayadas del modelo 24-900 fue 20. Dando un total de baterías ensayas de 35.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente capítulo se reflejan los resultados obtenidos a lo largo de este Trabajo Especial de Grado. Comenzando con las pruebas de calidad realizadas a los diferentes tipos de muestra, seguidamente la determinación del tiempo real de curado, para luego exponer los resultados del tratamiento estadístico realizado a los ensayos eléctricos de capacidad de reserva, capacidad 20 horas, rendimiento en el arranque y ciclos de vida, que definen el comportamiento de los acumuladores. A continuación se realizará un análisis en cuanto a la estructura cristalina de las placas formadas a través de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

4.1 ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS

Después de conocer las características a manipular para realizar cada una de las muestras se procedió a elaborar las mismas, las cantidades de cada uno de los elementos agregados para la elaboración de las pastas (material activo) se muestran en las siguientes tablas:

Tabla N° 4. Cantidades de los compuestos para elaborar las muestras.

Batería 65-900

MUESTRA	Fibra (Kg)	Ácido (Kg)	Óxido (Kg)	Agua (Kg)	Aditivo	Tipo de curado
1	1	120	1000	150	NO	4BS
2	1	120	1000	150	SÍ	4BS
3	1	110	1000	150	SÍ	3BS

Tabla N° 5. Cantidades de los compuestos para elaborar las muestras.
Batería 24-900

MUESTRA	Fibra (Kg)	Ácido (Kg)	Óxido (Kg)	Agua (Kg)	Aditivo	Tipo de curado
1	1	120	1000	150	NO	4BS
2	1	120	1000	150	SÍ	4BS
3	1	110	1000	150	SÍ	3BS
4	1	110	1000	150	NO	4BS

En la Tabla N° 54 y Tabla N° 5 se observa, tal y como se planteó en la metodología, que las cantidades de fibra, agua y óxido permanecen constantes en todas las muestras, para sólo hacer una variación en la cantidad de ácido añadido, con el fin de obtener densidades distintas.

Las propiedades controladas en cada muestra son las que aseguran la calidad del producto, tales como la plasticidad, el plomo libre y absorción de ácido, además de las variables que se querían manipular, en este caso peso cúbico (densidad) y el pico de temperatura durante el mezclado. Los análisis de plomo libre y absorción de ácido fueron realizados al óxido alimentado al mezclador, y los ensayos de plasticidad y peso cúbico a las diferentes pastas producidas. Estas características están reflejadas en la tabla N° 6 y en la Tabla N° 7:

Tabla N° 6. Parámetros medidos en cada muestra. Batería 65-900

MUESTRA	Plasticidad	Temperatura pico (°C)	ENSAYOS			LÍMITES		
			Peso cúbico (g/cm³)	Plomo libre (%)	Abs. Ácido (mg ácido/g óxido)	Peso cúbico (g/cm³)	Plomo libre (%)	Abs. Ácido (mg ácido/g óxido)
1	466	66	3,98	24,1	158,89	3,90-4,27	24-30	>160
2	468	67	4,17	26,6	160,85	3,90-4,27	24-30	>160
3	468	67	3,98	24,6	160,85	3,90-4,27	24-30	>160

Tabla N° 7. Parámetros medidos en cada muestra. Batería 24-900

MUESTRA	Plasticidad	Temperatura pico (°C)	ENSAYOS			LÍMITES		
			Peso cúbico (g/cm ³)	Plomo libre (%)	Abs. Ácido (mg ácido/g óxido)	Peso cúbico (g/cm ³)	Plomo libre (%)	Abs. Ácido (mg ácido/g óxido)
1	520	65	3,92	25,40	211,85	3,90-4,27	24-30	>160
2	470	65	4,14	25,70	178,50	3,90-4,27	24-30	>160
3	526	64	3,98	24,10	170,66	3,90-4,27	24-30	>160
4	514	64	4,01	26,40	180,47	3,90-4,27	24-30	>160

Tabla No 6 y en la Tabla No 7 se verificó la calidad de las pastas producidas para los dos modelos de baterías. Se observaron picos de temperatura alrededor de los 65°C y superiores, lo que fomenta la formación de cristales tetrabásicos. En cuanto al plomo libre y absorción de ácido se obtuvieron valores dentro de los parámetros normales de producción de la planta, tal como se observa en los límites. Los pesos cúbicos, o densidades, obtenidas cumplen con lo requerido en metodología planteada, cumpliendo además, con los parámetros de la planta en cuanto a densidades (entre 3,90 y 4,27g/cm³) y obteniendo valores aproximados de 3,9 g/cm³ para las muestras que serán curadas con un programa tribásico.

4.2 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO REAL DE CURADO

Una vez elaboradas las placas se sometieron al proceso de curado, en el cual, por el efecto de altas temperaturas, se desarrollaron los cristales tetrabásicos sembrados durante el mezclado.

El curado fue efectuado en hornos o cámaras destinadas para ello. Cada cámara está diseñada para realizar dos tipos de curado, curado tribásico o curado tetrabásico, dependiendo del programa seleccionado. Los programas consisten en dos etapas, una de curado y el posterior secado, cada programa difiere en cuanto a la temperatura y tiempo de curado. La etapa de curado se realiza en presencia de 100% de humedad.

Un programa de curado tribásico se lleva a cabo aproximadamente a 50°C durante 16 horas, mientras que, un programa de tipo tetrabásico se efectúa a una temperatura aproximada de 75°C durante 7 horas. El secado consiste en mantener la temperatura constante con respecto al curado, en presencia de aire libre de humedad durante 15 horas.

El monitoreo de la temperatura de curado de las diferentes muestras se realizó cada media hora, sensando la temperatura de las placas en diferentes sitios de la paleta que las contenía y la temperatura interna del horno.

Los resultados obtenidos de este monitoreo para placas destinadas a manufacturar baterías 65-900 fueron los siguientes:

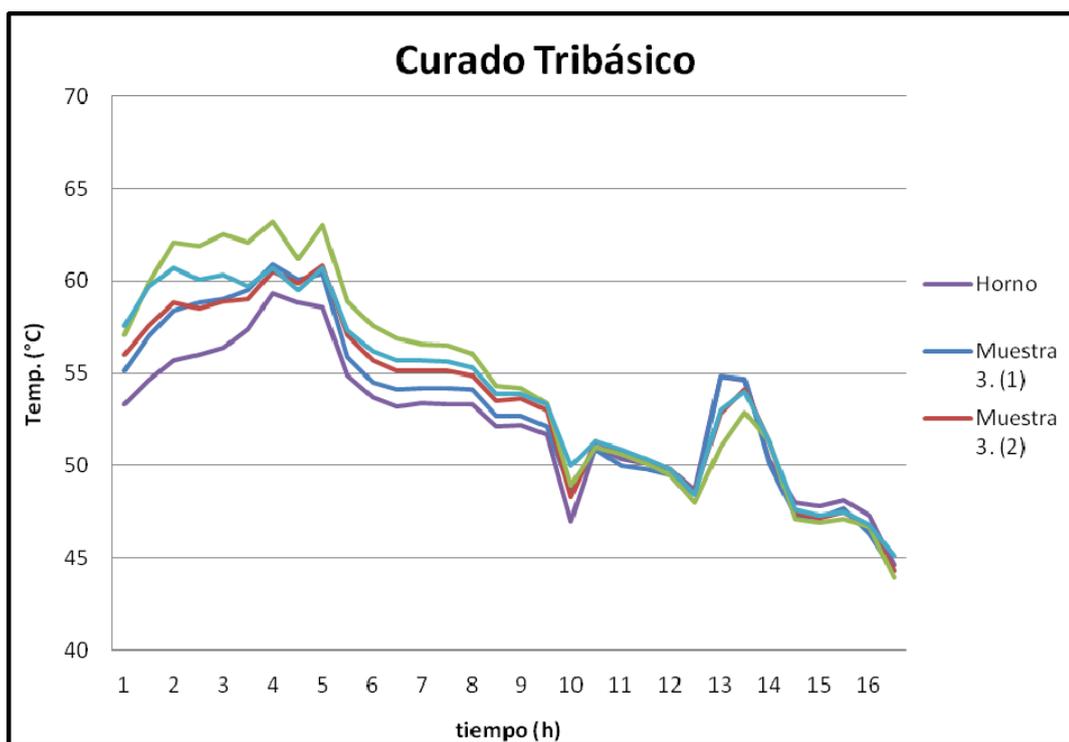


Figura N° 14. Perfil de temperatura en el horno de curado. Perfil Tribásico
Batería 65-900

En la Figura No 14 se observa la temperatura del horno y de las placas en diferentes puntos del horno, correspondiendo cada punto a los extremos de la paleta y recordando que la muestra 3 era la única sometida a un perfil de curado tribásico. También se distingue como al momento de iniciarse el proceso de curado la temperatura del horno se encuentra por debajo de la temperatura de las placas, así como al final del proceso ocurre lo contrario.

En el instante en el cual estas líneas se cruzan se dice que concluyó el curado de las placas, esto ocurre entre las 12 y 14 horas del proceso.

Durante toda la etapa de curado se observan temperaturas superiores a 45°C lo que supone un desarrollo de cristales tanto tribásicos como tetrabásicos, esta tesis será confirmada con los estudios posteriores de la estructura de las placas.

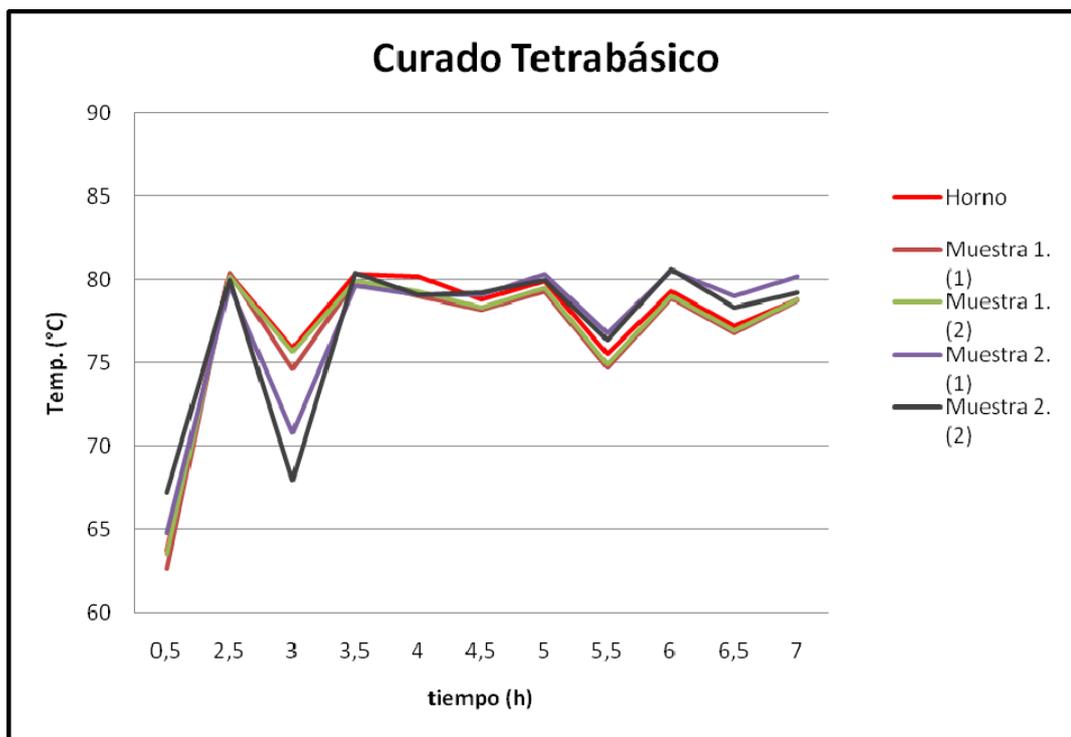


Figura N° 15. Perfil de temperatura en el horno de curado. Perfil Tetrabásico
Batería 65-900

En la Figura No 15 se destaca la temperatura del horno al igual que la de las muestras 1 y 2 en dos puntos de muestreo, y curadas con un perfil tetrabásico.

De igual manera que en la Figura No 14 se tiene que la temperatura del horno al inicio del proceso es inferior a las de las placas, con la diferencia que al final de la etapa no se observa que esta sea superior.

Por otro lado se observa muchos ascensos y descensos de la temperatura a lo largo del ciclo, lo que se supone es debido a la apertura del horno por razones fuera de este estudio, por lo cual este perfil de temperatura no es concluyente para determinar el tiempo real de curado de las placas. También se puede notar que a pesar de estas pérdidas de calor, las temperaturas tanto del horno como de las placas a lo largo de todo el proceso se encuentran superiores a 75°C, lo que infiere una evolución favorable de cristales de plomo tetrabásicos.

En tanto las placas curadas para elaborar las baterías 24-900 arrojaron los siguientes resultados:

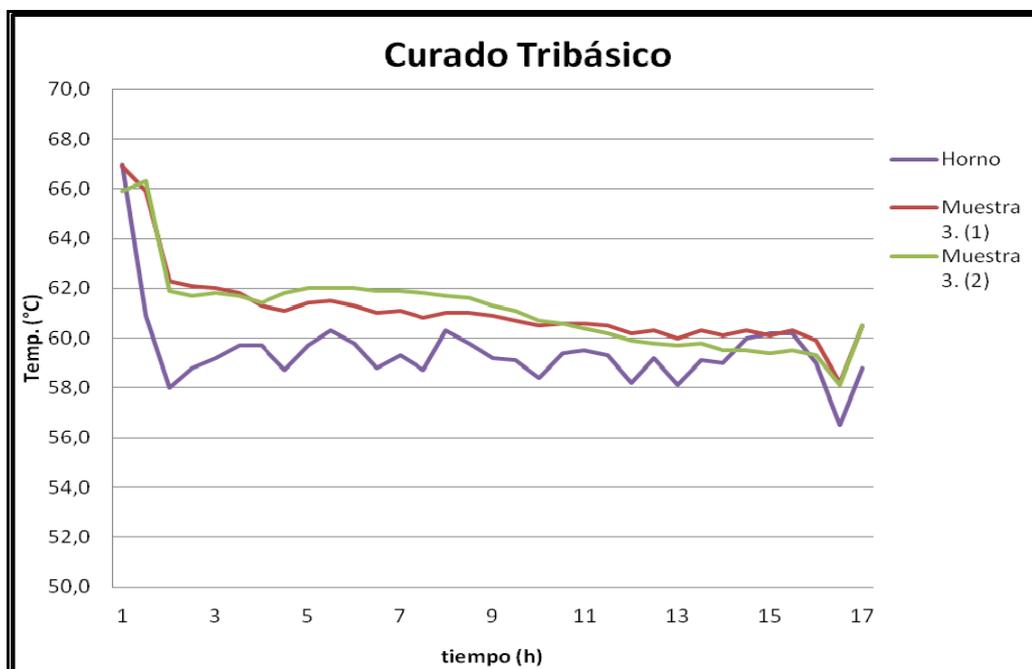


Figura N° 16. Perfil de temperatura en el horno de curado. Perfil Tribásico
Batería 24-900

En la Figura No 16 se muestra el perfil de curado de las placas destinadas para la elaboración de las baterías 24-900, en donde la temperatura de las placas para la muestra 3 estuvo alrededor de los 62°C, valor requerido para el desarrollo de cristales tribásicos en la materia activa. También se observa al inicio del curado una temperatura del horno menor con respecto a las placas, hasta aproximadamente 14 horas de comenzado el proceso.

Del comportamiento observado durante el curado tribásico de las placas para elaborar los dos modelos de baterías seleccionados, se puede alegar que el tiempo real de curado para placas con el aditivo SURECURE® es de aproximadamente 14 horas. Lo que no representa un ahorro significativo de tiempo, y por ende costo, con respecto a lo establecido por la empresa para una curado de este tipo sin la utilización del aditivo en cuestión. Del proceso de curado de las placas para elaborar baterías 24-900 con perfil tetrabásico se obtuvo:

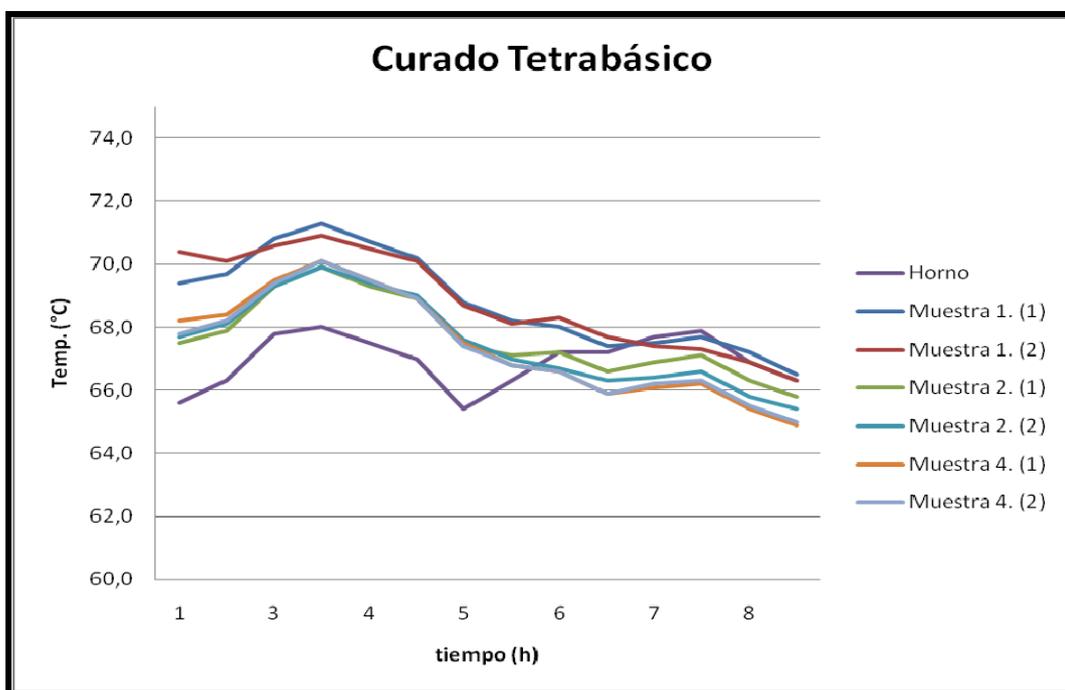


Figura N° 17. Perfil de temperatura en el horno de curado. Perfil Tetrabásico
Batería 24-900

Para este curado se debe tomar en cuenta que existen variaciones entre las muestras tratadas, ya que la muestra 1 no contiene el aditivo y las muestras 2 y 4 si lo contienen, por lo que el tiempo real de curado puede ser distinto para cada muestra.

En la Figura No 17 se observa que al inicio de la etapa la temperatura del horno es menor que la de las placas, comportamiento que se invierte para el final del curado (7 horas). El momento en el cual la temperatura del horno se iguala a la de cada una de las muestras representa en tiempo real de curado. Para la muestra 1 esto ocurre transcurridas 7 horas de curado aproximadamente, para la muestra 2 la intersección se lleva a cabo durante la sexta hora de curado, y finalmente para la muestra 4 ocurre aproximadamente en la hora número 6 del proceso.

De lo anterior se puede decir que no existe una gran diferencia en el tiempo de curado entre las distintas muestras, y que dicho tiempo se encuentra alrededor de las 7 horas. Tiempo establecido en los programas actuales de curado de la empresa.

Por otro lado se observa que la temperatura promedio del curado no supera los 70°C, factor que pudo influir de manera significativa en la velocidad de curado. La baja temperatura también interviene en el desarrollo de cristales de plomo tetrabásicos, hecho que será evaluado durante los análisis estructurales de la muestra.

4.3 INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE SURECURE® EN EL DESEMPEÑO DEL ACUMULADOR

Una vez que las placas fueron curadas, se procedió a armar las baterías correspondientes a cada una de las muestras para ser evaluadas a través de los ensayos de laboratorio. Dichos ensayos fueron: Capacidad de reserva, capacidad 20 horas, rendimiento en el arranque y ciclos de vida útil. De cada uno de estas pruebas se obtuvieron resultados que posteriormente fueron analizados, según lo descrito en la metodología experimental, utilizando un análisis de varianza, para determinar si existe influencia del aditivo sobre los mismos. Además de identificar cuál muestra tiene una mejor incidencia sobre cada una de los análisis.

4.3.1 CAPACIDAD DE RESERVA

Durante este ensayo se registró el tiempo (en minutos) que el acumulador soporta una descarga de 25A hasta que su voltaje es inferior a 10,5V. A los resultados obtenidos se le aplicaron conceptos estadísticos para su tratamiento, calculando media, desviación estándar y coeficiente de variación de cada muestra. Estos cálculos se presentan en las tablas N° 8 y N° 9:

Tabla N° 8. Datos estadísticos para la prueba de Capacidad de Reserva.

Baterías 65-900

MUESTRA	Media, μ (min)	Desv. Std (min)	Coef. Variación (%)
1	107,07	10,45	9,76
2	120,92	4,66	3,85
3	122,56	11,8	9,63

Tabla N° 9. Datos estadísticos para la prueba de Capacidad de Reserva.

Baterías 24-900

MUESTRA	Media, μ (min)	Desv. Std (min)	Coef. Variación (%)
1	142,19	2,65	1,86
2	150,77	3,90	2,59
3	145,87	9,10	6,24
4	138,71	7,82	5,64

En estas tablas se observa el valor medio obtenido en el ensayo de capacidad de reserva, además de su correspondiente desviación estándar y el coeficiente de variación entre estas, para cada una de las muestras elaboradas.

El coeficiente de variación es una medida del equilibrio de los datos en una muestra, por lo tanto mientras más pequeño sea este valor favorece en mayor medida el análisis estadístico.

Para el conjunto de datos del modelo de batería 65-900 se observa que el coeficiente de variación menor es el obtenido en la muestra 2 (3,85%), en tanto las otras dos muestras arrojan valores de variación cercanos al 10%, tal como ilustra en la Tabla N° 8. De igual manera para las baterías 24-900 se muestra en la Tabla N° 9 que el coeficiente menor es el de la muestra 1 (1,86%). Sin embargo este parámetro no es concluyente sobre la exactitud ni precisión de los resultados.

Para verificar si las medias de cada tratamiento son iguales o no, y determinar si la adición de SURECURE[®] influye en el tiempo de capacidad de reserva, es necesario realizar pruebas estadísticas paramétricas, tal como lo es el análisis de varianza (ANOVA).

En la aplicación del ANOVA es de suma importancia, para validar la aplicación y obtener resultados confiables, realizar la verificación de sus supuestos, estos son: normalidad de los residuos, homogeneidad de varianzas (homocedasticidad) e independencia de los errores. Estas verificaciones se pueden realizar de manera gráfica, y son realizadas a continuación para el ensayo de capacidad de reserva.

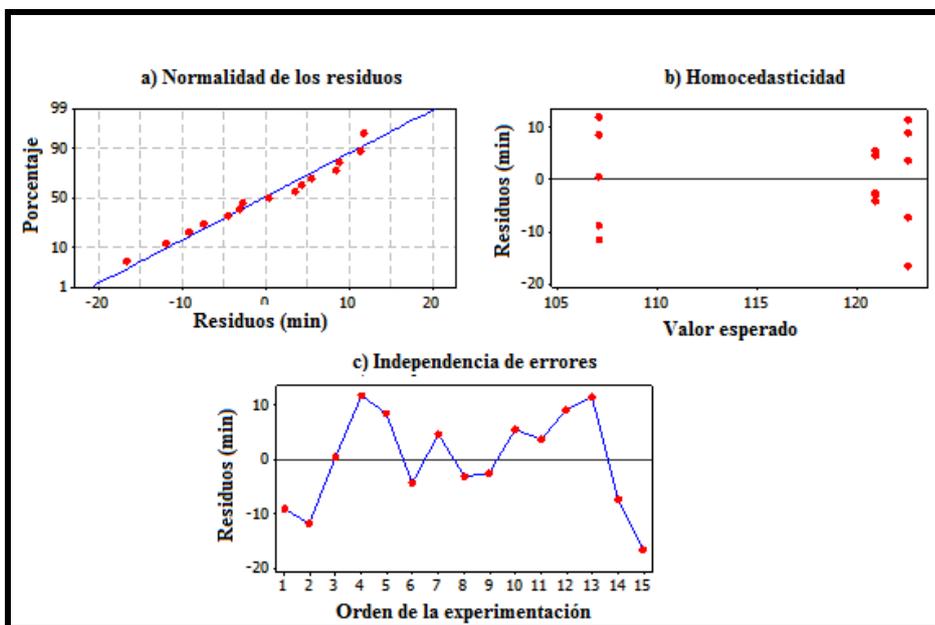


Figura N° 18. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Capacidad de Reserva. Baterías 65-900

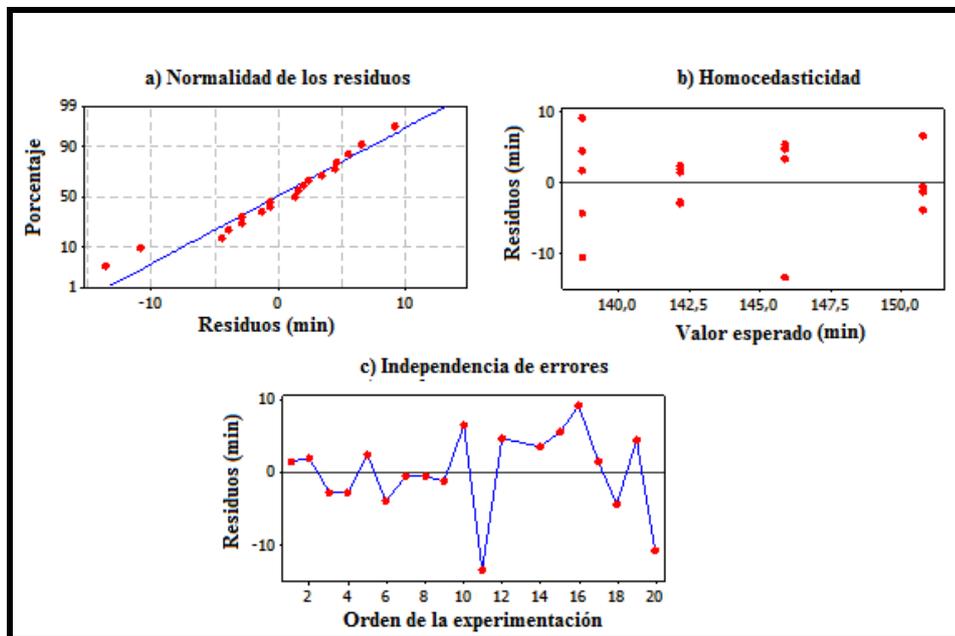


Figura N° 19. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Capacidad de Reserva. Baterías 24-900

En las figuras 18a y 19a se observa la normalidad de los errores, expresados en un comportamiento lineal de los residuos, lo que afirma que los errores experimentales se distribuyen normalmente. En las figuras 18b y 19b se muestra la homogeneidad de las varianzas entre los grupos evaluados, donde se observa que no existe ningún patrón en las gráficas que indique diferencias entre las varianzas, por lo tanto, son constantes y están asociadas a un mismo error, en otras palabras, la varianza de los grupos ha de ser homogénea.

La verificación de la independencia de errores se realiza a través de las figuras 18c y 19c, donde se observa que los residuos en función del orden de experimentación no presentan tendencias o secuencias largas de valores positivos y negativos, con el fin de verificar que no hay dependencia de los errores en el tiempo. Asimismo, como se observa cualitativamente la aleatoriedad en la muestra, entonces se puede determinar que tampoco hay dependencia de los errores con respecto al orden de los experimentos, aceptándose de esta manera la independencia de los mismos (Díaz, 1999).

Luego de verificados los supuestos, que dan validez a la aplicación del ANOVA, se procedió al cálculo de los parámetros estadísticos característicos del método, para determinar la influencia de la adición de SURECURE® en el ensayo de capacidad de reserva.

Tabla N° 10. Resultados del ANOVA para el ensayo de Capacidad de Reserva.
Baterías 65-900

FUENTE DE VARIACION	Grados de Libertad	Suma de los Cuadrados (SS)	Cuadrados Medios (MS)	F Calculado	Valor de P	F Tabulado
MUESTRA	2	723,90	361,90	4,02	0,05	3,34
Error	12	1079,90	90,00	--	--	--
Total	14	1803,70	--	--	--	--

Tabla N° 11. Resultados del ANOVA para el ensayo de Capacidad de Reserva.
Baterías 24-900

FUENTE DE VARIACION	Grados de Libertad	Suma de los Cuadrados (SS)	Cuadrados Medios (MS)	F Calculado	Valor de P	F Tabulado
MUESTRA	3	397,90	132,60	3,42	0,05	2,84
Error	15	581,90	38,80	--	--	--
Total	18	979,90	--	--	--	--

En la Tabla N° 110 y en la Tabla N° 11 se observan los resultados del análisis de varianza, donde se realizó la partición de la variabilidad total de los datos muestrales en dos componentes, por un lado se tiene la variabilidad de los tratamientos y por el otro la variabilidad del error.

Por otra parte, la relación entre los grados de libertad y la suma de los distintos cuadrados (SS), permite obtener los valores de los cuadrados medios (MS). Se observa que el cuadrado medio del tratamiento es mayor al del error en ambos casos, con lo que se asegura que la media de cada una de los grupos son estadísticamente medias muestrales distintas.

El valor de $F_{\text{calculado}}$ se obtuvo del cociente entre los cuadrados medios. Dicho valor, a su vez, es comparado con F_{tabulado} para realizar la verificación de la hipótesis nula.

El valor de F_{tabulado} fue obtenido a través de tablas estadísticas para F con un nivel de confianza de 95% (Montgomery, 2005).

En este análisis de varianza se obtuvo, en ambos casos, que el valor de $F_{\text{calculado}}$ es mayor con respecto a F_{tabulado} , debido a esto se rechaza la hipótesis nula y se determinó que con el uso del aditivo existe una influencia en los resultados del ensayo de capacidad de reserva.

Ahora bien, para completar este razonamiento y conocer como es la influencia sobre la capacidad de reserva del acumulador en función de la adición de SURECURE[®], se realizó una gráfica, para cada modelo de batería, que presenta cada una de las muestras, con el fin de identificar cuál de ellas representa el nivel óptimo.

En estas figuras N° 20 y N° 21, se puede verificar lo planteado por los resultados del ANOVA, es decir comprobar el hecho de que las poblaciones asociadas a cada nivel pertenecen o no a una población común, o sí son estadísticamente iguales a pesar de que sus medias sean numéricamente diferentes (Limpio, 2009).

En las figuras a continuación se presentan el promedio de los resultados del ensayo de capacidad de reserva para cada una de las muestras, con su correspondiente error asociado.

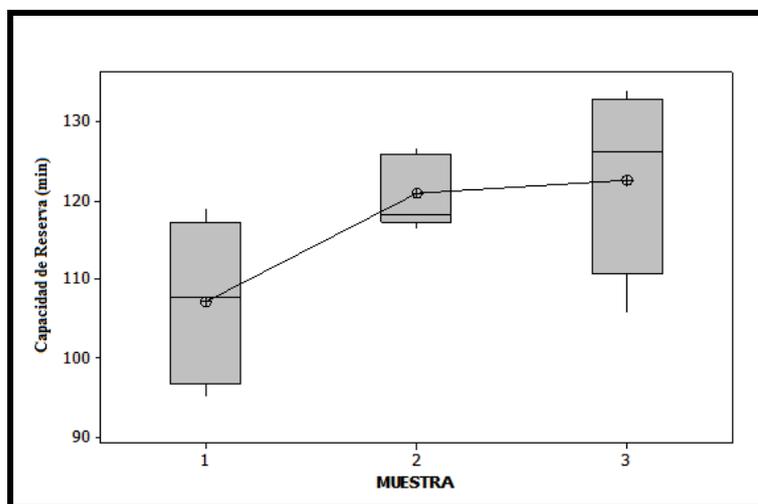


Figura N° 20. Resultados de la prueba de Capacidad de Reserva de cada muestra.

Baterías 65-900

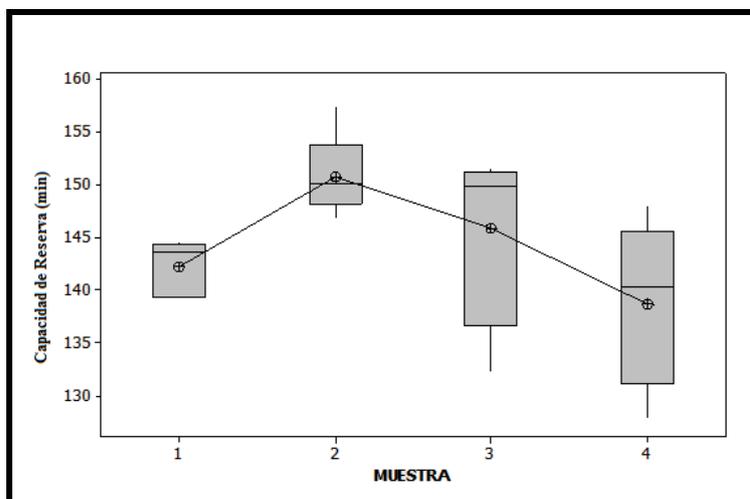


Figura N° 21. Resultados de la prueba de Capacidad de Reserva de cada muestra.

Baterías 24-900

Para determinar cual muestra tiene mejor desempeño en el ensayo de capacidad de reserva se toman en cuenta dos factores: uno es el requerimiento del ensayo establecido en normas nacionales (FONDONORMA, 2008), y el otro es el tratamiento que presente mayor resultado y menor incertidumbre. El requerimiento de este ensayo para el modelo de baterías 65-900 es de 120 minutos, para el modelo de baterías 24-900 el requisito es de 130 minutos.

En la Figura N° 20 se observa que la muestra 1 no cumple con el requerimiento del ensayo, mientras las muestras 2 y 3 si lo hacen. Estas muestras presentan resultados similares, la diferencia entre ellas radica en el valor de la incertidumbre, siendo menor el correspondiente a la muestra 2.

De igual manera en la Figura N° 21 se observa que todas las muestras cumplen con el requisito del ensayo y la que exhibe menor error, y a su vez el más alto resultado del ensayo, es la muestra 2.

Debido a esto se afirma que la muestra que presenta mejores resultados en este ensayo es la contentiva de SURECURE® y un tipo de curado tetrabásico.

Por otro lado, realizando una comparación entre las muestras sin aditivo (muestras 1 y 4) en los resultados de este ensayo para las baterías 24-900, no se observó algún

beneficio en las baterías contentivas de placas de menor densidad (muestra 4). Obteniéndose menor resultado en esta última y con un valor de incertidumbre mayor.

4.3.2 CAPACIDAD 20 HORAS

Para este ensayo el valor registrado es la cantidad de energía eléctrica (Ah) que el acumulador entrega durante una descarga nominal durante 20 horas, hasta que su voltaje es inferior a 10,5V. De igual manera se calcularon los parámetros básicos para este ensayo en ambos modelos de baterías. Estos, son mostrados en las siguientes tablas:

Tabla N° 12. Datos estadísticos para la prueba de Capacidad 20 horas.

Baterías 65-900

MUESTRA	Media, μ (Ah)	Desv. Std (Ah)	Coef. Variación (%)
1	49,343	9,3	18,85
2	60,73	3,137	5,17
3	42,21	8,372	19,83

Tabla N° 13. Datos estadísticos para la prueba de Capacidad 20 horas.

Baterías 24-900

MUESTRA	Media, μ (Ah)	Desv. Std (Ah)	Coef. Variación (%)
1	68,06	2,08	3,05
2	68,06	2,54	3,72
3	68,45	3,63	5,30
4	71,70	4,73	6,59

En el conjunto de datos del modelo de batería 65-900 se observa que el coeficiente de variación menor es el obtenido en la muestra 2 (5,17%), las otras dos muestras

arrojan valores de variación cercanos al 20%, tal como ilustra en la Tabla N° 12. De igual manera para las baterías 24-900 se muestra en la Tabla N° 13 que los valores de la variación no difieren notablemente entre sí, siendo el coeficiente menor el de la muestra 1 (3,05%).

Con el fin de verificar si las medias de cada tratamiento son iguales o no, se procedió a realizar un ANOVA, con su respectiva verificación de supuestos para el ensayo de capacidad 20 horas. La verificación de supuestos se muestra a continuación en la Figura N° 22 y en la Figura N° 23.

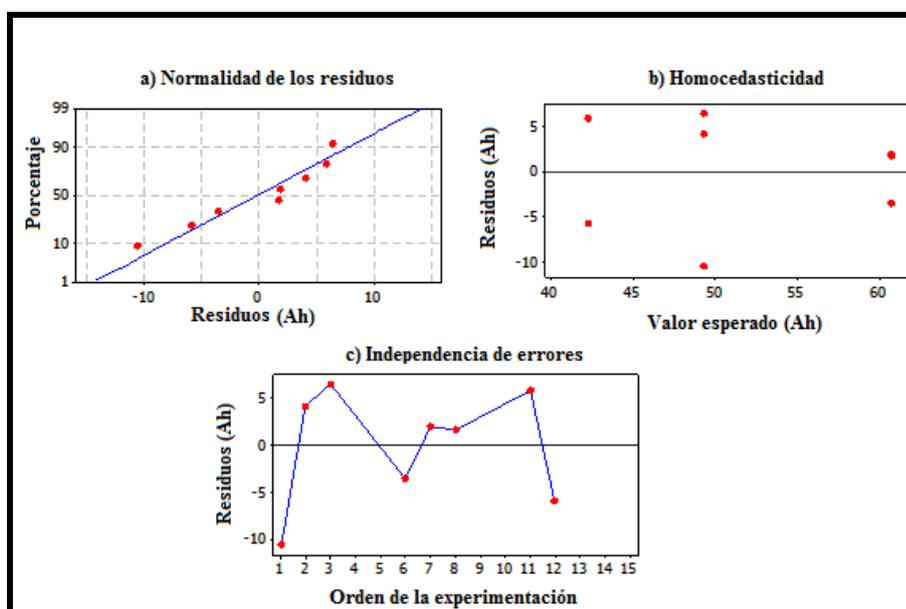


Figura N° 22. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Capacidad 20 horas. Baterías 65-900

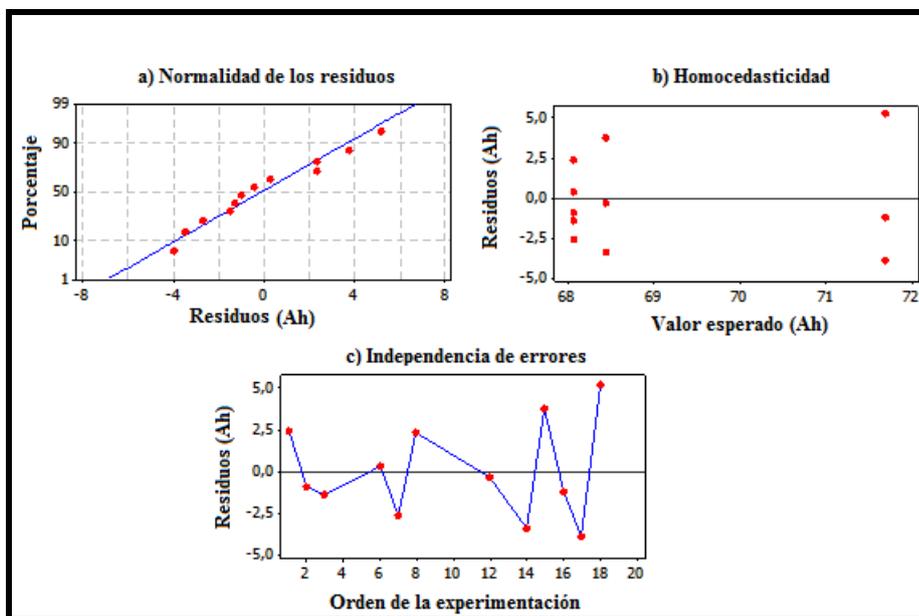


Figura N° 23. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Capacidad 20 horas. Baterías 24-900

Nuevamente se observa, en las figuras 22a y 23a que los residuos de las mediciones siguen aproximadamente una tendencia lineal, la cual se asocia a la normalidad de los errores. Asimismo, en las Figuras 22b y 23b, se verifica la homogeneidad de las varianzas entre los grupos evaluados, mientras que en las Figuras 22c y 23c se verifica la independencia de los errores por la aleatoriedad de los residuos.

Una vez verificado los supuestos, con el fin de determinar la influencia del aditivo en las muestras, se realizó el ANOVA, arrojando los siguientes resultados:

Tabla N° 14. Resultados del ANOVA para el ensayo de Capacidad 20 horas.
Baterías 65-900

FUENTE DE VARIACION	Grados de Libertad	Suma de los Cuadrados (SS)	Cuadrados Medios (MS)	F Calculado	Valor de P	F Tabulado
MUESTRA	2	441,30	220,60	4,20	0,09	3,74
Error	5	262,80	52,60	--	--	--
Total	7	704,00	--	--	--	--

Tabla N° 15. Resultados del ANOVA para el ensayo de Capacidad 20 horas.
Baterías 24-900

FUENTE DE VARIACION	Grados de Libertad	Suma de los Cuadrados (SS)	Cuadrados Medios (MS)	F Calculado	Valor de P	F Tabulado
MUESTRA	3	28,00	9,30	0,81	0,53	3,05
Error	8	92,50	11,60	--	--	--
Total	11	120,50	--	--	--	--

En la Tabla No 14 se observa que el cuadrado medio del tratamiento es mucho mayor con respecto al del error, por lo que se acepta el hecho que son medias poblacionales distintas. Con respecto a la Tabla No 15 se tiene que el cuadrado del tratamiento no es mayor al del error, debido a esto se dice que son medias poblacionales iguales.

Realizando la comparación entre $F_{\text{calculado}}$ y F_{tabulado} en la Tabla No 14, se tiene que $F_{\text{calculado}}$ es mayor al tabulado, rechazando la hipótesis nula.

Mientras en la Tabla No 15 el $F_{\text{calculado}}$ es menor al tabulado, lo que conlleva a la aceptación de la hipótesis nula.

Existe entonces una divergencia de criterios, ya que al realizarse en mismo ensayo a ambos modelos de baterías, y por tratarse, como se propuso en la metodología, de acumuladores con características y requisitos similares, deberían expresar una misma respuesta al ANOVA y por ende a la influencia del aditivo. Esta diferencia recae en

factores de ruido no identificados durante la manufacturación de las baterías. Ahora bien, basándose en los datos estadísticos, se tiene un nivel de certeza mayor en los resultados del modelo 24-900, debido a que estos presentan coeficientes de variación mucho menores a los del modelo 65-900. Por otro lado, tomando en cuenta el valor requerido por el ensayo para ser aprobado, se observa que el desempeño de las baterías 24-900 es muy superior a las baterías de modelo 65-900. Esto debido a que el requisito para baterías 65-900 es de 72Ah, y como se observa en la Tabla N° 12, la media de cada una de las muestras está muy por debajo de este valor. Caso contrario sucede en las baterías 24-900 donde el requisito es de 70Ah y donde cada una de las medias se encuentra próxima o superior al mismo, tal como se presenta en la Tabla N° 13. De lo anterior se consideran datos más confiables los resultados del ANOVA obtenido para baterías 24-900, donde se acepta la hipótesis nula y por ende la no influencia del aditivo en ensayos de capacidad nominal 20 horas.

En la Figura N° 24 y Figura N° 25 se presenta el comportamiento de las muestras en el ensayo de capacidad 20 horas.

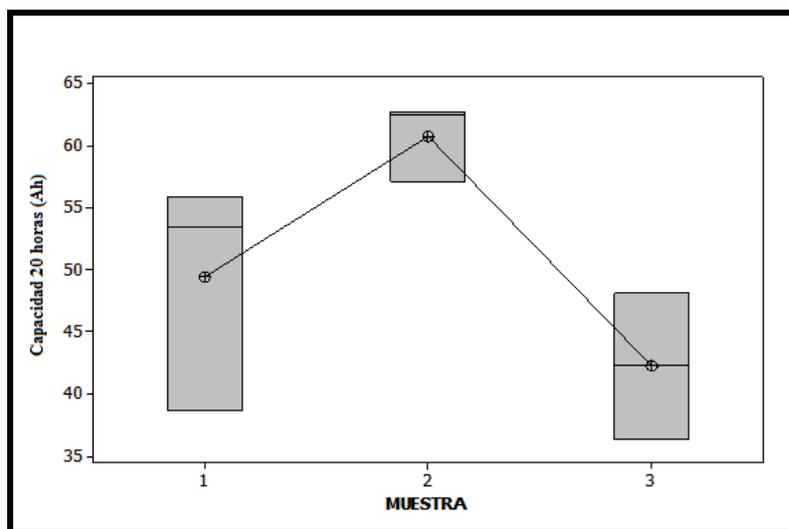


Figura N° 24. Resultados de la prueba de Capacidad 20 horas de cada muestra.
Baterías 65-900

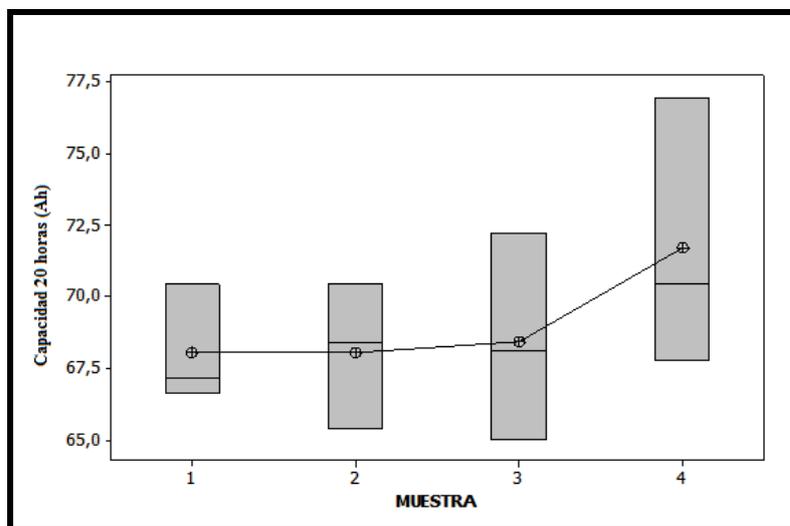


Figura N° 25. Resultados de la prueba de Capacidad 20 horas de cada muestra.
Baterías 24-900

Tomando en cuenta que se consideran como resultados más confiables los obtenidos para el modelo de batería 24-900, se verifica en la Figura N° 25 la no influencia del aditivo, en donde se observan resultados muy próximos entre las muestras, ya que la diferencia máxima entre las medias es de 3,64Ah.

4.3.3 RENDIMIENTO EN EL ARRANQUE

El resultado de este ensayo se refiere al voltaje de corte de la batería cuando se realiza una descarga igual al valor de su capacidad durante 30 segundos. En las tablas a continuación se plasman los resultados del tratamiento estadístico básico de los datos.

Tabla N° 16. Datos estadísticos para la prueba de Rendimiento en el Arranque.
Baterías 65-900

MUESTRA	Media, μ (V)	Desv. Std (V)	Coef. Variación (%)
1	7,11	0,07	0,99
2	7,3267	0,15	2,01
3	7,405	0,04	0,48

Tabla N° 17. Datos estadísticos para la prueba de Rendimiento en el Arranque.
Baterías 24-900

MUESTRA	Media, μ (V)	Desv. Std (V)	Coef. Variación (%)
1	7,48	0,19	2,56
2	7,69	0,24	3,06
3	7,54	0,19	2,53
4	7,68	0,10	1,30

En la Tabla N° 16 y Tabla N° 17 se pueden observar los valores de la media, desviación estándar y coeficiente de variación para el ensayo de rendimiento de arranque en baterías 65-900 y 24-900 respectivamente. Donde el coeficiente menor para el modelo 65-900 es el correspondiente a la muestra 1 (0,99%) y el mayor pertenece a la muestra 2 (2,01%). Para el modelo 24-900 el menor coeficiente es el de la muestra 4 (1,30%), presentando para las otras muestras valores similares.

La verificación de los supuestos del ANOVA para analizar la influencia del aditivo en el ensayo de rendimiento de arranque para baterías 65-9000 y 24-900 son ilustrados en las siguientes figuras.

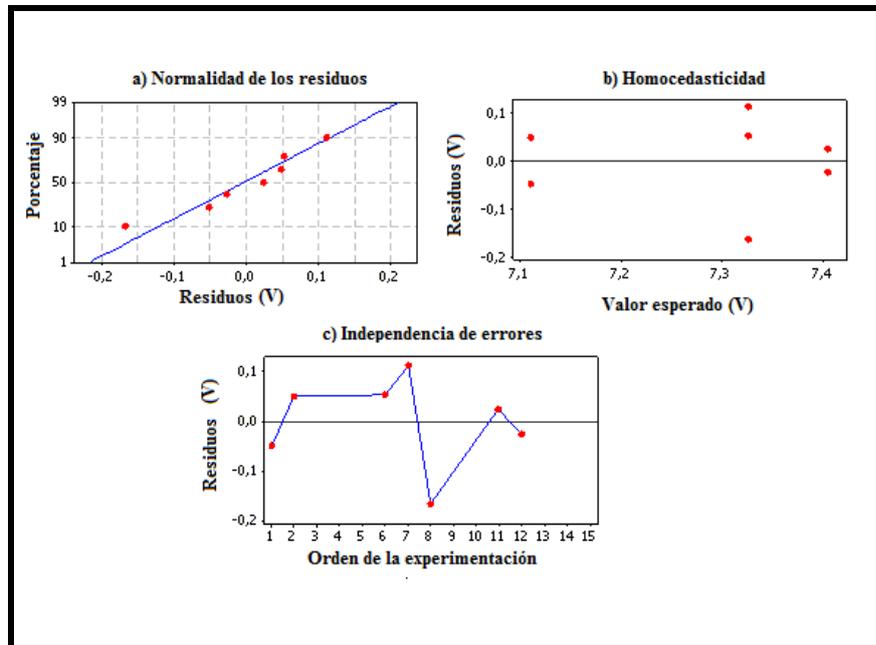


Figura N° 26. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Rendimiento en el Arranque. Baterías 65-900

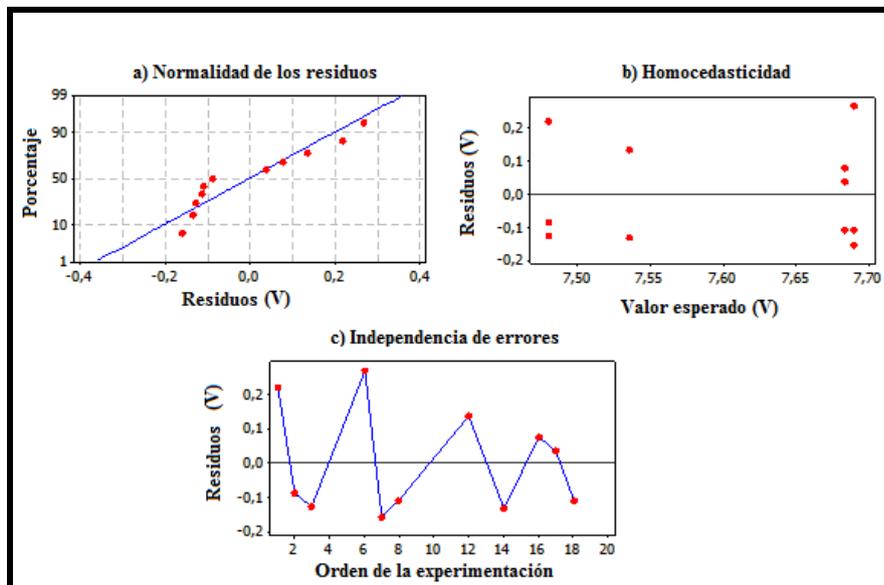


Figura N° 27. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Rendimiento en el Arranque. Baterías 24-900

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 26a y 27a se observa una tendencia lineal de los residuos de las mediciones, en tanto en las figuras 26b y 27b se verifica la homogeneidad de las varianzas entre los grupos evaluados y finalmente en las figuras 26c y 27c se tiene un comportamiento aleatorio, lo que asegura la independencia de los errores.

Comprobados los supuestos se realizó el ANOVA, teniendo como resultados:

Tabla N° 18. Resultados del ANOVA para el ensayo de Rendimiento en el Arranque.
Baterías 65-900

FUENTE DE VARIACION	Grados de Libertad	Suma de los Cuadrados (SS)	Cuadrados Medios (MS)	F Calculado	Valor de P	F Tabulado
MUESTRA	2	0,10	0,05	3,83	0,12	3,89
Error	4	0,05	0,01	--	--	--
Total	6	0,14	--	--	--	--

Tabla N° 19. Resultados del ANOVA para el ensayo de Rendimiento en el Arranque.
Baterías 24-900

FUENTE DE VARIACION	Grados de Libertad	Suma de los Cuadrados (SS)	Cuadrados Medios (MS)	F Calculado	Valor de P	F Tabulado
MUESTRA	3	0,10	0,03	0,94	0,47	3,05
Error	7	0,24	0,03	--	--	--
Total	10	0,34	--	--	--	--

En las Tablas N° 18 y N° 19 se muestra que el cuadrado medio del tratamiento es muy similar al del error, por ende se dice que son medias poblacionales iguales. También se observa que el valor de $F_{\text{calculado}}$ es mucho menor al de F_{tabulado} , debido a esto se acepta la hipótesis nula y se determina que la adición SURECURE[®] no tiene influencia en el ensayo de rendimiento en el arranque.

En las Figuras N° 28 y N° 29 se exhibe la tendencia de los resultados del ensayo de rendimiento en el arranque para cada una de las muestras realizadas:

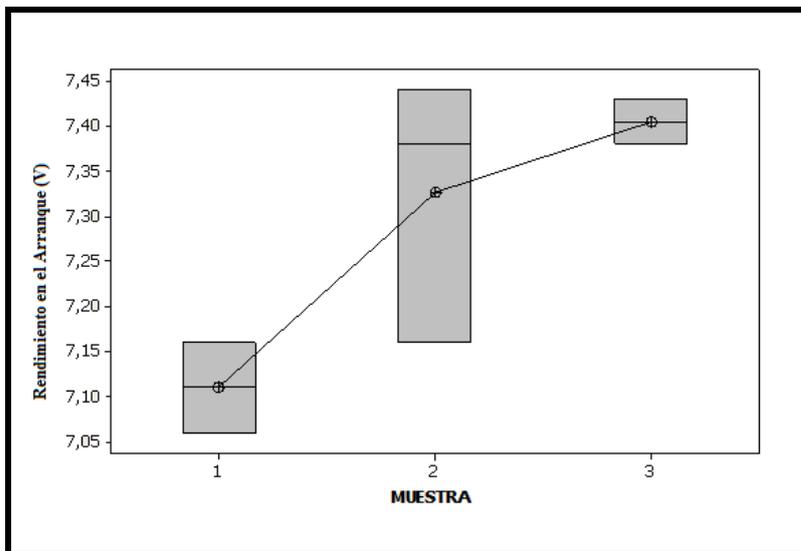


Figura N° 28. Resultados de la prueba de Rendimiento en el Arranque de cada muestra. Baterías 65-900

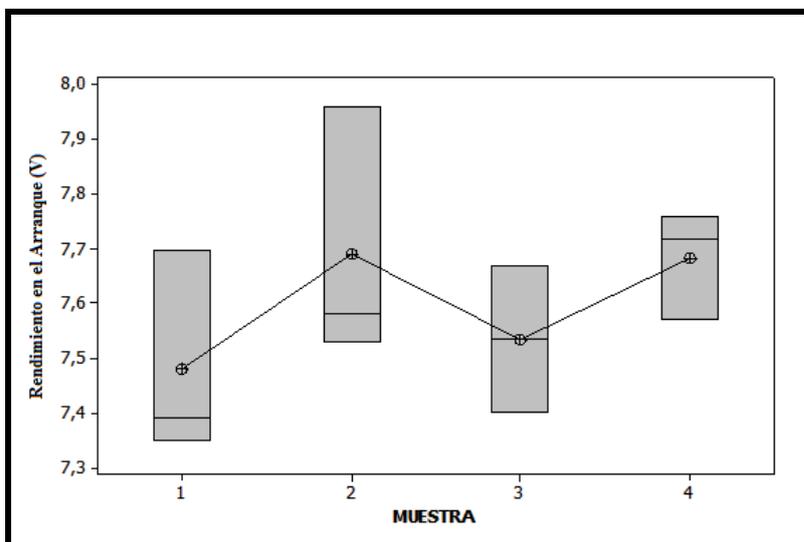


Figura N° 29. Resultados de la prueba de Rendimiento en el Arranque de cada muestra. Baterías 24-900

En la Figura N° 28 y Figura N° 29 se observan pequeñas diferencias de voltaje de corte entre las muestras, 0,44V y 0,21V respectivamente. Esto corresponde muy bien con lo obtenido en el ANOVA en donde no se pudo verificar la incidencia sobre los resultados de esta prueba con respecto a la variable de entrada. Por lo tanto, la adición de SURECURE® no influye en el ensayo de rendimiento en el arranque.

4.3.4 CICLOS DE VIDA ÚTIL

Para el análisis estadístico de esta prueba, se tomó como resultado final la cantidad de ciclos generados por la batería durante este ensayo, que consistió en cargas y descargas sucesivas a condiciones extremas, hasta alcanzar un voltaje de corte menor o igual a 7,2V en la prueba adyacente de rendimiento en el arranque, y se llevó a cabo la metodología empleada en las secciones anteriores, como se puede observar en las siguientes tablas.

Tabla N° 20. Datos estadísticos para la prueba de Ciclos de Vida Útil.

Baterías 65-900

MUESTRA	Media, μ (ciclos)	Desv. Std (ciclos)	Coef. Variación (%)
1	1481,00	183,80	12,41
2	2881,50	181,70	6,31
3	1909,00	161,20	8,44

Tabla N° 21. Datos para la prueba de Ciclos de Vida Útil.

Baterías 24-900

MUESTRA	Número de ciclos
1	2381
2	3011
3	1689
4	1199

En la Tabla N° 20 se muestran los valores obtenidos de la media desviación estándar y coeficiente de variación para los resultados obtenidos del ensayo de ciclo SAE en baterías 65-900. En dicha tabla se observa que el coeficiente menor corresponde a la muestra 2 (6,31%) y el mayor a la muestra 1 (12,41%).

En la Tabla N° 21 se muestran los resultados de la prueba de ciclos para las baterías 24-900, nótese que no se expresa valor de media ni desviación debido a que solo obtuvo un resultado por muestra.

A continuación se presentan la Figura N° 30 y Figura N° 31, con la cual se busca realizar la verificación de los supuestos para luego realizar el ANOVA y determinar la influencia del aditivo en el ensayo de ciclos de vida.

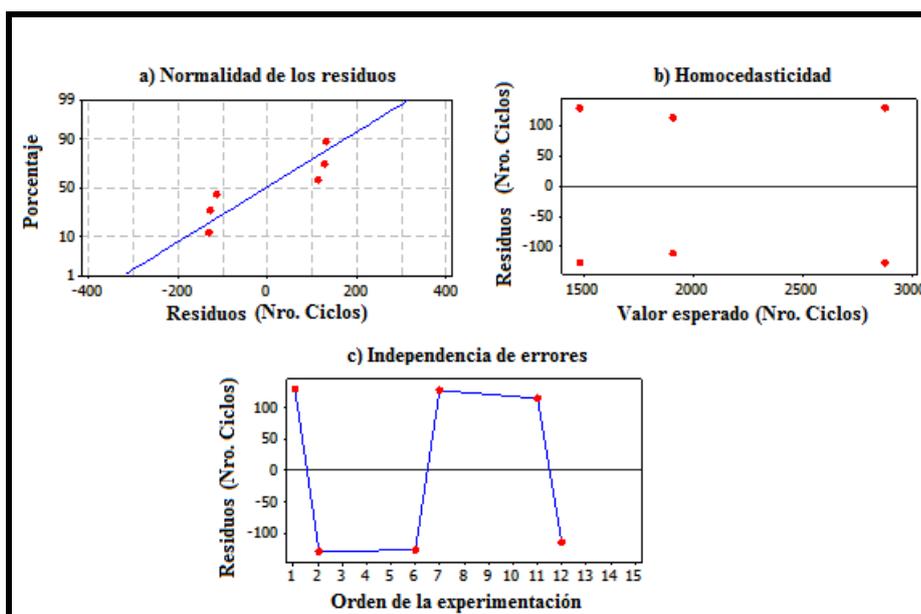


Figura N° 30. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Ciclos de Vida Útil. Baterías 65-900

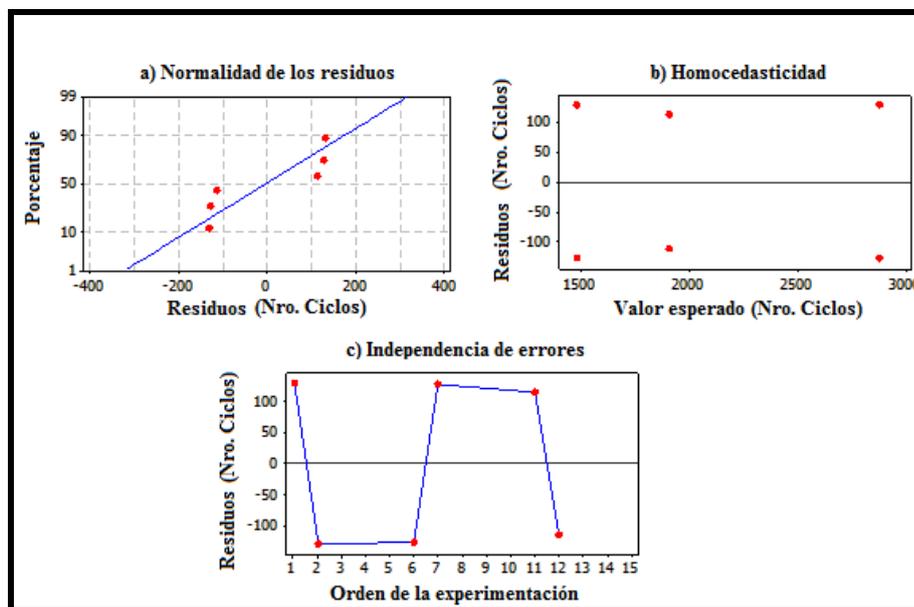


Figura N° 31. Comprobación de la idoneidad del modelo de los resultados del ensayo de Ciclos de Vida Útil. Baterías 24-900

En la Figura N° 30 y Figura N° 31 se observa cómo cada supuesto es comprobado, siguiendo el comportamiento descrito en secciones anteriores.

Realizando el análisis de varianza se obtuvo:

Tabla N° 22. Resultados del ANOVA para el ensayo de Ciclos de Vida Útil. Baterías 65-900

FUENTE DE VARIACION	Grados de Libertad	Suma de los Cuadrados (SS)	Cuadrados Medios (MS)	F Calculado	Valor de P	F Tabulado
MUESTRA	2	2060227	1030114	33,30	0,01	4,10
Error	3	92817	30939	--	--	--
Total	5	2153044	--	--	--	--

Tabla N° 23. Resultados del ANOVA para el ensayo de Ciclos de Vida Útil.
Baterías 65-900

FUENTE DE VARIACION	Grados de Libertad	Suma de los Cuadrados (SS)	Cuadrados Medios (MS)	F Calculado	Valor de P	F Tabulado
MUESTRA	3	3772008	1257336	628668	0,001	4,10
Error	4	8	2	--	--	--
Total	7	3772016	--	--	--	--

En la Tabla N° 22 y Tabla N° 23, se tiene que el valor de $F_{\text{calculado}}$ es mucho mayor al F_{tabulado} , por ende se rechaza la hipótesis nula y se establece la influencia de SURECURE® en el ensayo de ciclos de vida.

Continuando con el procedimiento se determina cual muestra tuvo mayor influencia sobre este ensayo.

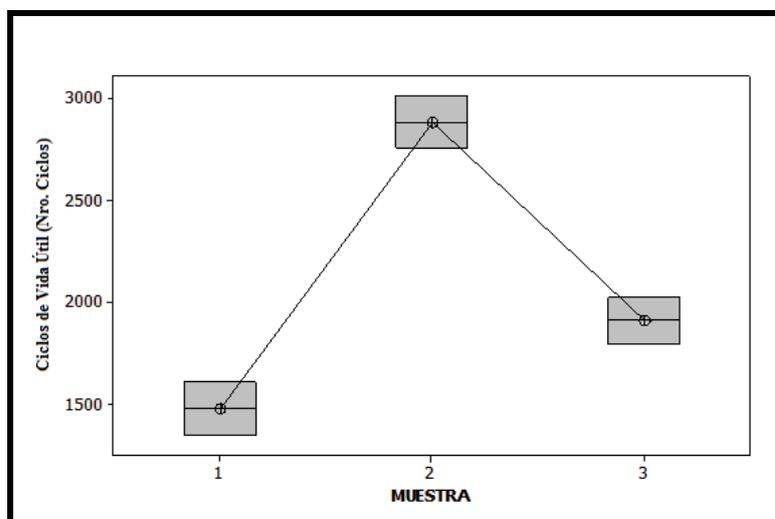


Figura N° 32. Resultados de la prueba de Ciclos de Vida Útil de cada muestra.
Baterías 65-900

En la Figura N° 32 se observan incertidumbres análogas para cada muestra y un número de ciclos mayor para la muestra contentiva de SURECURE® y curada con un perfil tetrabásico.

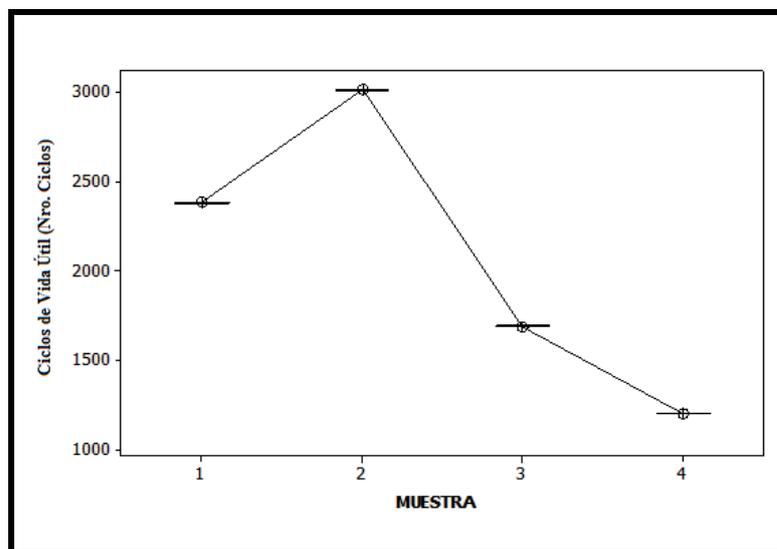


Figura N° 33. Resultados de la prueba de Ciclos de Vida Útil de cada muestra.
Baterías 24-900

De igual manera en la Figura N° 33 se observa que la muestra que presentó una mayor cantidad de ciclos fue la número 2, constituida por un curado tetrabásico y contentiva del aditivo.

4.4 EVALUACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MATERIAL ACTIVO

Este estudio se le realizó a las placas luego de culminado el proceso de curado y está dividido en dos análisis: microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). Estos se hicieron con la finalidad de verificar la correcta formación de cristales de sulfato de plomo tribásico (3BS) y tetrabásico (4BS), además de otras características como composición de la muestra y tamaño de los cristales.

4.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Este análisis fue realizado a cada una de las muestras curadas, esto implica que se obtuvieron siete muestras, tres procedentes de las placas para elaborar baterías modelo 65-900 y cuatro de las destinadas a las 24-900.

El resultado de la microscopía es expuesto en las figuras a continuación:

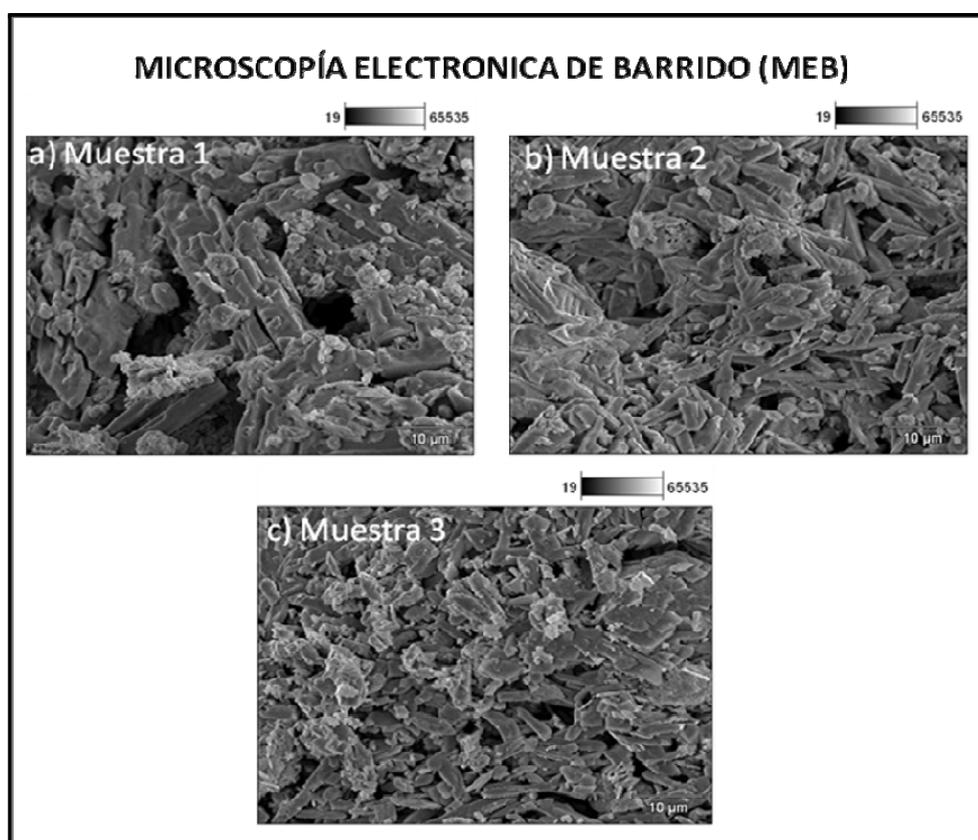


Figura N° 34. Resultado del análisis de Microscopía Electrónica de Barrido en las muestras de placas para elaborar baterías 65-900. Aumento 2000x

En la Figura N° 34 se muestra el resultado de la MEB para las placas del modelo 65-900, en ella se observa cristales alargados de forma prismática correspondientes a cristales de sulfato de plomo tetrabásicos ($>10\mu\text{m}$), en la 34b se observan cristales

con las mismas características pero menos anchos y en mayor cantidad. En tanto, en la Figura N° 34c se muestran cristales con la misma forma prismática de menor longitud ($<10\mu\text{m}$), lo que corresponde a cristales tribásicos. A su vez se percata la existencia de un número mayor de cristales en comparación con la Figura N° 34a.

La porosidad del material activo curado se expresa por los espacios negros presentes en cada figura, donde la muestra con mayores espacios representa la muestra más porosa. Por consiguiente los empastes que contenían el aditivo presentaron menor porosidad, lo que deriva en placas más fuertes. Se puede observar también en la figura N° 34a y 34b el efecto causado por la adición de SURECURE, donde cumple con su principio de formar semillas para promover la formación de mayor número de cristales de sulfato de plomo.

La morfología presentada en las diferentes muestras comprueba la ejecución de manera eficiente, en cuanto a temperatura y humedad, en ambos tipos de curado.

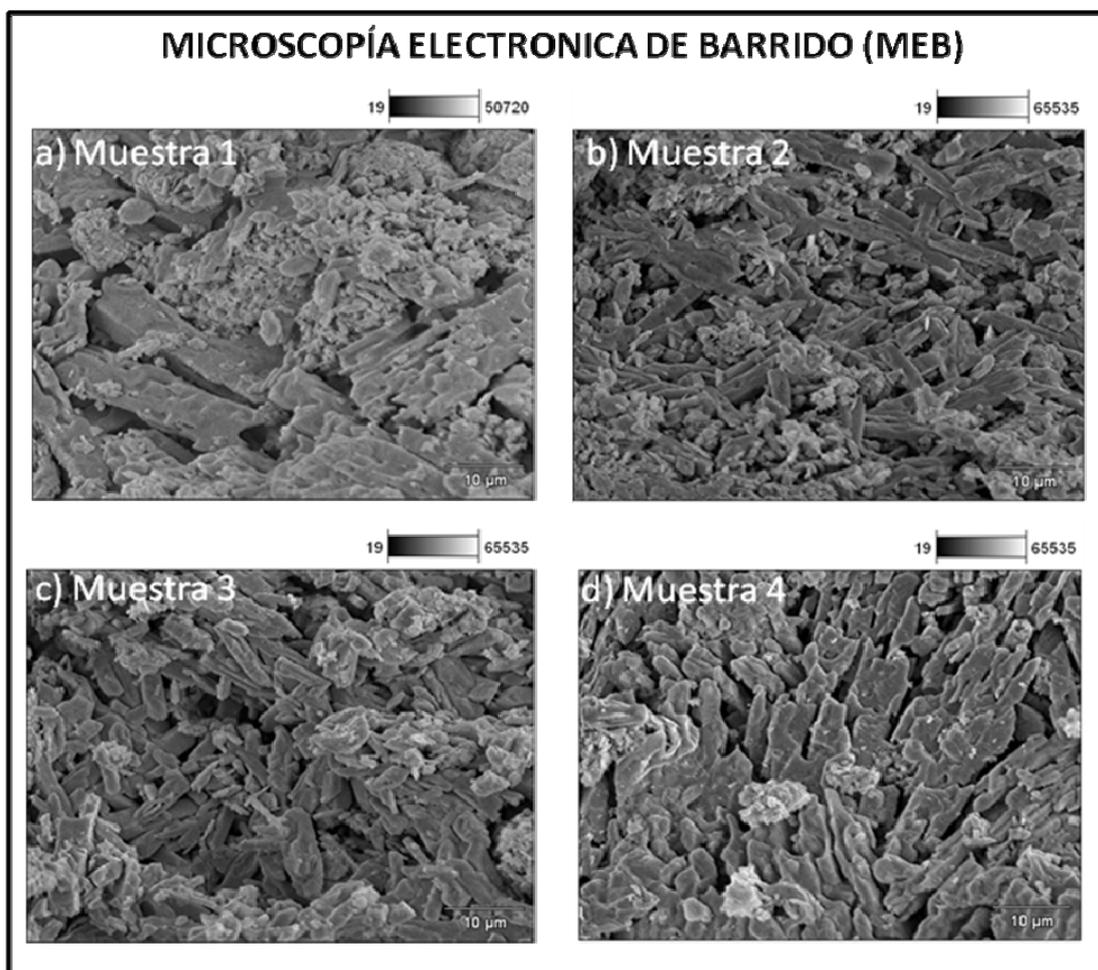


Figura N° 35. Resultado del análisis de Microscopía Electrónica de Barrido en las muestras de placas para elaborar baterías 24-900. Aumento 2000x

Del mismo modo en que se presentaron las muestras de las placas para elaborar las baterías 65-900, en la Figura N° 35 se observaron características similares en las placas para las 24-900 con la incorporación del aditivo a la pasta, en lo referente a tamaño y número de cristales, porosidad del material activo y rigidez.

En este punto es necesario señalar el hecho de contar con una muestra adicional, en la cual se observan propiedades análogas a la muestra 1 debido a que la misma no contiene SURECURE, la diferencia palpable radica en la amplitud de los cristales,

donde en la muestra 4 se tienen cristales menos ancho, hecho que se vincula a que esta pasta fue elaborada con una densidad menor.

4.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Este análisis fue realizado a las placas obtenidas durante el proceso de curado y al igual que en la MEB se obtuvieron 7 resultados que serán presentados a continuación:

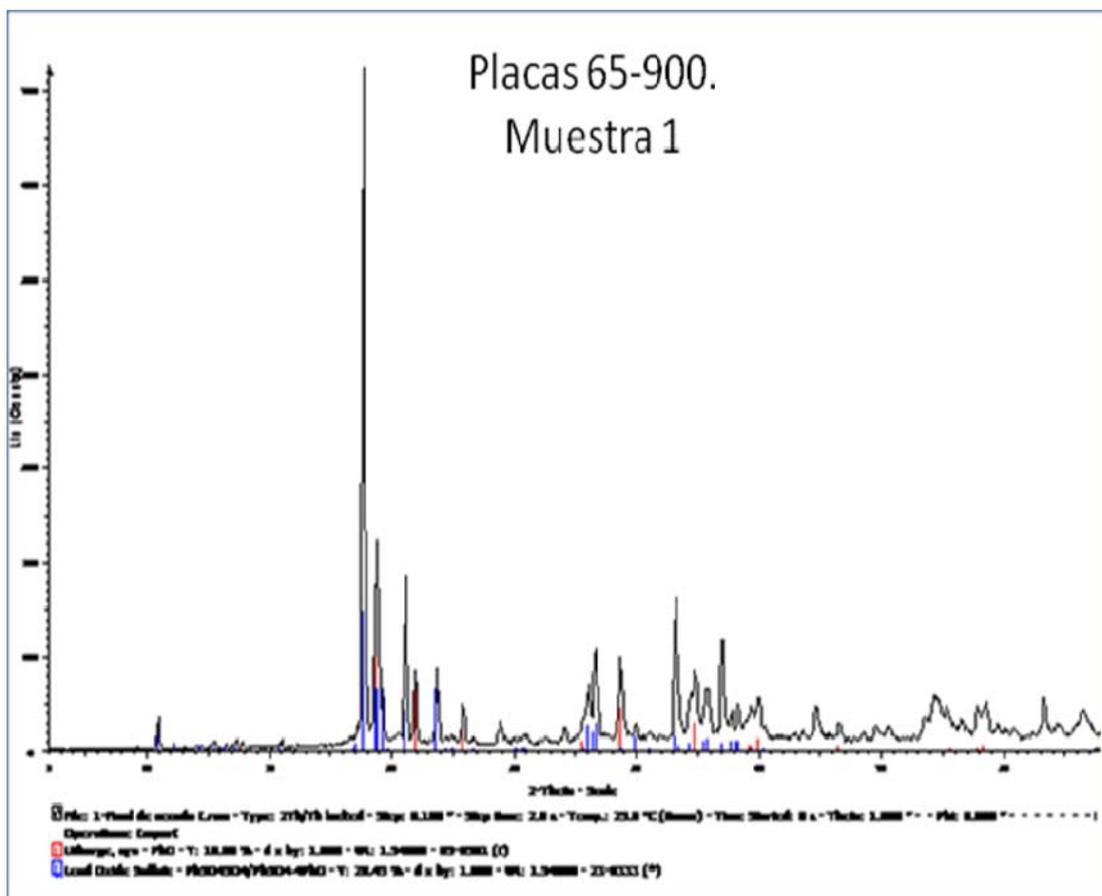


Figura N° 36. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 65-900. Muestra 1

En la Figura N° 36 se observa el difractograma obtenido para esta muestra, donde se observa la presencia de dos elementos mayoritariamente. El compuesto representado en azul corresponde a sulfato de plomo tetrabásico (4BS) y el mostrado en rojo pertenece al litargirio u óxido de plomo tetragonal (α PbO).

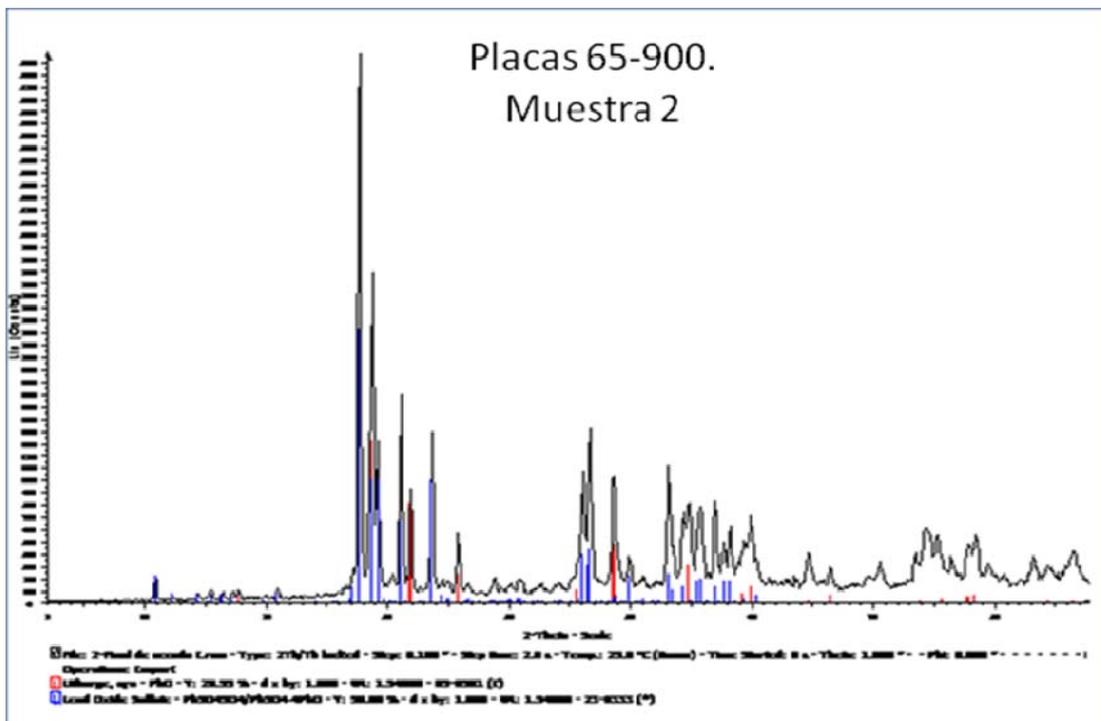


Figura N° 37. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 65-900. Muestra 2

En la Figura N° 37 se muestra el análisis de DRX para placas curadas destinadas a elaborar baterías 65-900 (Muestra 2), en donde se destacan dos componentes. La línea roja representa la existencia de litargirio, en tanto la línea azul, presente en mayor cantidad, expresa la presencia de sulfato de plomo tetrahidratado (4BS).

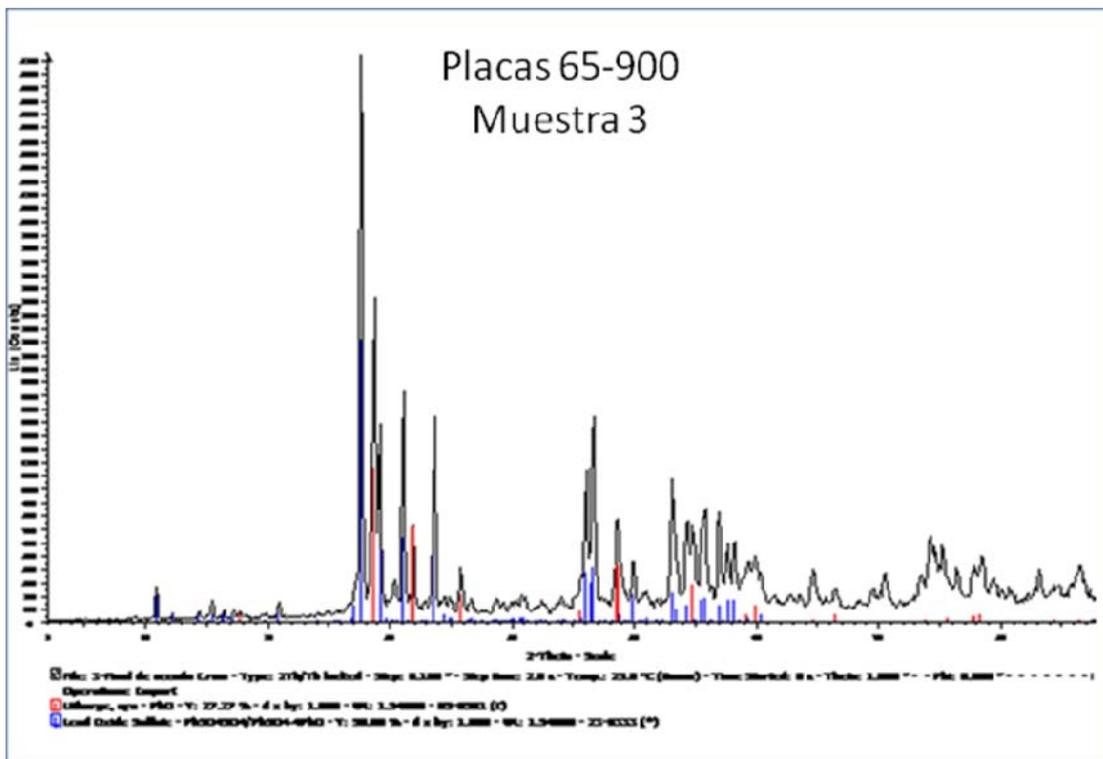


Figura N° 38. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 65-900. Muestra 3

De igual manera en la muestra 3 (Figura N° 38), se observa la presencia de sulfato de plomo 4BS y litargirio, estando en primero en mayor proporción.

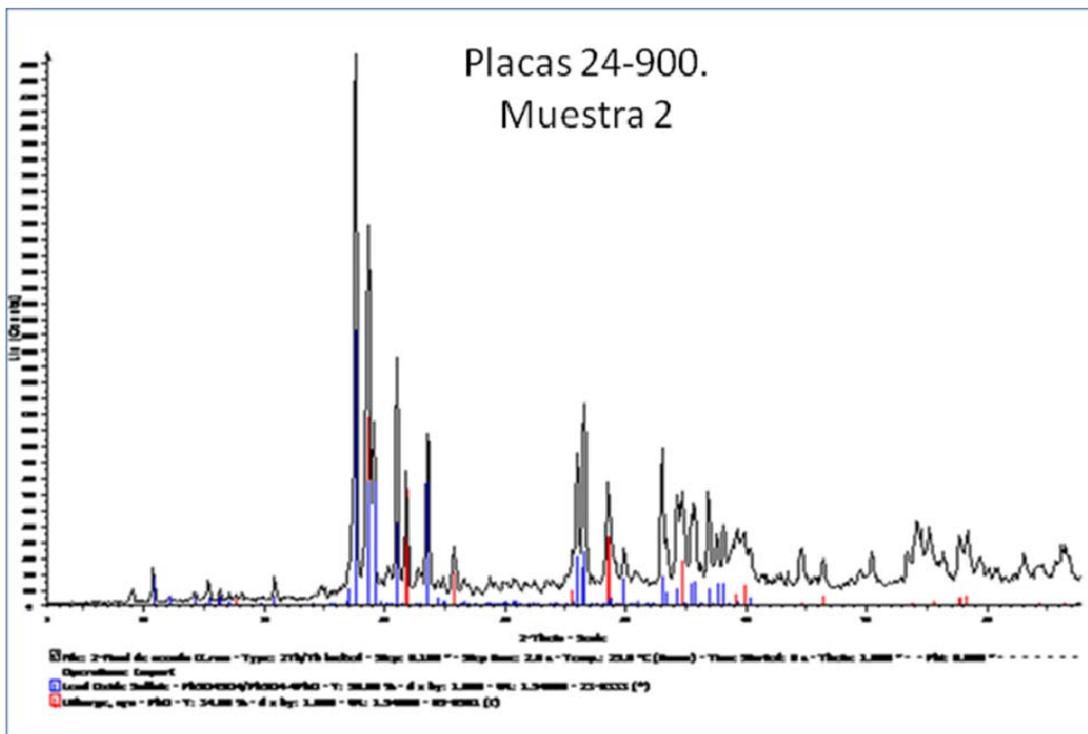


Figura N° 40. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 24-900. Muestra 2

En la Figura N° 40 se muestran los mismos elementos con respecto a las pruebas anteriores, con la diferencia que el litargirio se presenta en mayor cantidad en comparación con otras muestras.

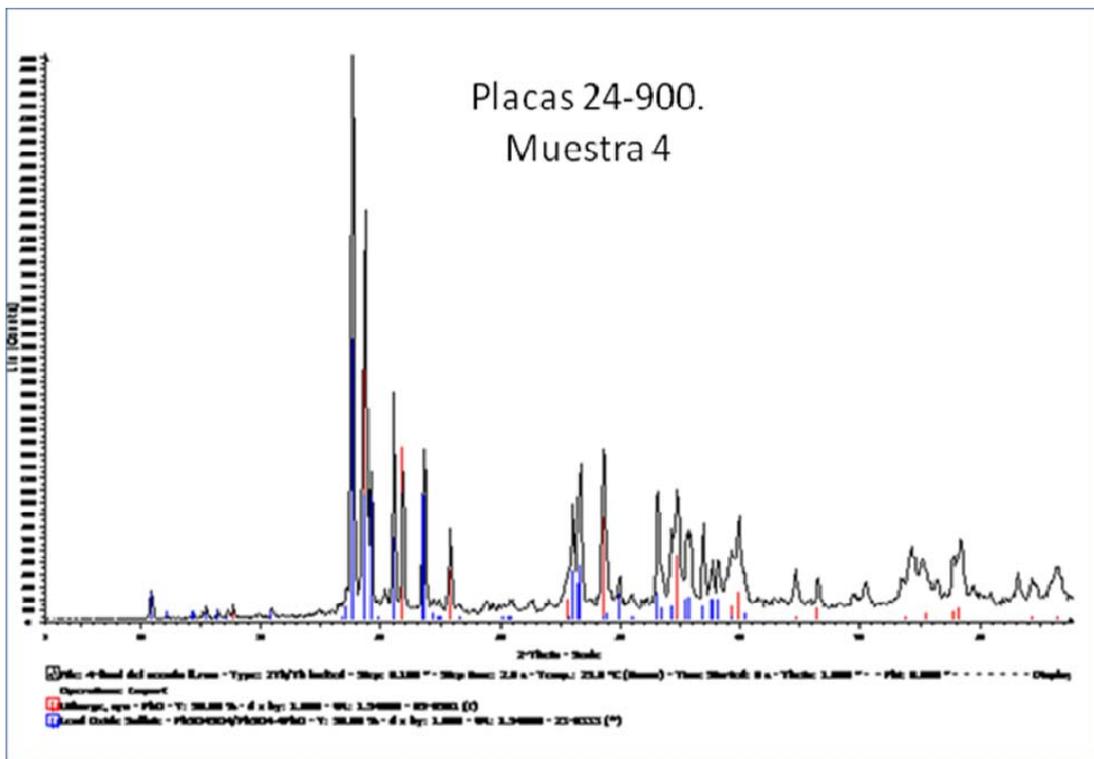


Figura N° 42. Resultado del análisis de Difracción de Rayos X en placa para elaborar batería modelo 24-900. Muestra 4

En la Figura N° 42 se nota la presencia de sulfato de plomo 4BS y litargirio, al igual que en las muestras anteriores.

De las figuras presentadas anteriormente se determina que todo el sulfato de plomo (3BS y 4BS) presente al inicio del proceso de curado fue transformado en 4BS para el final del mismo, incluyendo las muestras curadas con un perfil tribásico.

La presencia de litargirio se justifica debido a que este se forma desde la producción del óxido de plomo, y su conversión a sulfato de plomo es mucho más lenta que la del βPbO o masicot. El litargirio en la placa final no influye en la forma de los cristales tal y como se observó durante la MEB.

4.5 DESEMPEÑO DE SURECURE[®]

Finalizados los ensayos eléctricos, y realizado el correspondiente análisis estructural de las placas, se resume el desempeño del aditivo de la siguiente manera:

- SURECURE[®] demostró influencia en el ensayo de Capacidad de Reserva, obteniendo mejores resultados las baterías contentivas del mismo. Expresando con esto una influencia en la capacidad media del producto.
- SURECURE[®] no tiene influencia en ensayos de Capacidad 20 horas. Con esta investigación se demuestra que el desempeño de este ensayo no depende de la estructura de las placas, dejando esta dependencia exclusivamente y la cantidad de material activo.
- El aditivo no demostró influencia en las pruebas de Rendimiento en el Arranque, debido a que se obtuvieron resultados muy similares entre todas las muestras. En base a lo anterior se afirma que en este ensayo el comportamiento de los resultados es dependiente de la superficie de la placa.
- El aditivo mostró una influencia marcada en ensayos de ciclos de vida útil, generando números de ciclos mayores las baterías con SURECURE[®] en comparación a las que no lo contenían. Por lo que se demuestra que en esta

prueba influye directamente el mejoramiento de la estructura cristalina del material activo.

- SURECURE[®] promueve la formación de cristales tetrabásicos a temperaturas menores de 70°C, según lo observado en el tamaño de los cristales y lo expresado en el resultado de DRX.
- Formó cristales tetrabásicos con características similares a los tribásicos en cuanto a tamaño y distribución cristalina.
- Las baterías contentivas de SURECURE[®] y curado tribásico obtuvieron mejores resultados en los ensayos que las baterías sin el aditivo.

CONCLUSIONES

Producto de la discusión y análisis de los resultados de los ensayos establecidos para evaluar el desempeño de acumuladores de plomo ácido, obtenidos en el anterior capítulo, se presentan las conclusiones obtenidas en el desarrollo de este trabajo especial de grado, las mismas se exponen a continuación:

- En el tiempo real de curado el aditivo no demuestra una influencia significativa, debido a que no se observan grandes variaciones en el tiempo para cada una de las muestras, en perfiles de curado tribásico y tetrabásico.
- En el ensayo de Capacidad de Reserva el aditivo si presenta una influencia notable, ya que las muestras con SURECURE[®] presentan tiempos de ensayos mayores a las muestras que no lo contenían.
- El ensayo de Capacidad 20 horas no se ve influenciado por la adición de SURECURE[®], según los resultados obtenidos por el ANOVA.
- En los valores obtenidos de la prueba de Rendimiento en el Arranque todos los resultados son muy similares, por lo que se dice que no existe una influencia del aditivo.
- En base al ANOVA realizado a los resultados de Ciclos de Vida Útil se determinó que la adición de SURECURE[®] tiene influencia sobre este ensayo, puesto que el aumento de ciclos promedio de las muestras que contenían el aditivo fue mayor de 60%.

- A través de la Microscopía Electrónica de Barrido se puede observar una diferencia entre las placas formadas con el aditivo y las que no lo contienen, ya que se distingue un mayor número de cristales, con tamaños de partícula más homogéneos.
- En líneas generales se puede concluir que los mejores resultados en los ensayos fueron los obtenidos por las muestras elaboradas con SURECURE® en combinación con un perfil de curado tetrabásico.

RECOMENDACIONES

Toda experiencia de investigación proporciona algunas sugerencias mínimas que se consideran prudentes para quien desea emprender cualquier clase de estudio con tópicos similares a los tratados. A continuación se exponen las recomendaciones resultantes de este estudio, que sirvan de base para futuros investigadores que deseen explorar el campo de acumuladores de plomo ácido de uso automotriz.

- Realizar una nueva corrida de muestras para obtener un mayor número de datos que arrojen resultados más confiables del ANOVA.
- Al momento de elaborar las baterías crudas se debe hacer mayor énfasis en la verificación de los parámetros de calidad, como lo son el armado y soldadura de grupos, además de la soldadura TTP, con el fin de evitar factores de ruido en el proceso.
- Realizar los futuros ensayos sin incluir la variación de densidad entre las muestras, ya que se observó que no aporta una influencia palpable en el rendimiento de los acumuladores.
- El mantenimiento preventivo, y no correctivo, de la maquinaria presente en la empresa, ya que durante la elaboración de esta investigación se presentaron retrasos debido al mal funcionamiento de los mismos.
- Realizar la evaluación del aditivo, variando la cantidad (% en masa) agregada del mismo a la masa activa positiva.

- Utilizar SURECURE[®] combinado con un curado tetrabásico en modelos de baterías que presenten resultados deficientes en el ensayo de Capacidad de Reserva.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ✓ Castillo, J. (2008). Evaluación de los Factores que Inciden en la Variabilidad de la Conductancia y resistencia Interna en Baterías Especiales. Cagua: Acumuladores Titan C.A.
- ✓ Díaz, A. (1999). Diseño Estadístico de Experimentos. 1ra Edición. Universidad de Antioquia.
- ✓ Farrington, D. &. (1975). Fisicoquímica. Mexico: Editorial Continental.
- ✓ FONDONORMA. (2008). Automotriz. Acumuladores eléctricos de plomo-ácido (1ra Revisión). . Caracas.
- ✓ Hehner, N. (1985). Manual de Fabricación de Acumuladores.Tercera Edición. California: Concorde Batery Corporation.
- ✓ Jimenez, L. (2004). Influencia de la Formulación del Material Activo y la Temperatura de Curado sobre la Porosidad de las Placas Positivas y su Efecto en el Desempeño de las Baterías Plomo-Ácido de uso Automotriz. Cagua: Acumuladores Titán C.A.
- ✓ Kiessling, R. (1992). Lead Acid Battery Formation Techniques. USA: . USA: Digatron Firing Circuits.
- ✓ Levine, I. (2004). Fisicoquímica Vol. 2. España: Mc-Graw Hill.

- ✓ Limpio, A. (2009). Estudio de la Influencia de la Relación de Masa Activa Negativa y Positiva en el Desempeño de Acumuladores de Plomo Ácido para uso Automotriz. Cagua: Acumuladores Titan C.A.
- ✓ Linden, D. &. (2002). Handbook of Batteries.
- ✓ Machado, R. (2001). Manual de Conocimientos Básicos de Baterías Selladas Recargables . Cagua: Acumuladores Titan C.A.
- ✓ Manual de Producción . Cagua: Acumuladores Titán C.A.
- ✓ Mendenhall, W. &. (1997). Probabilidad y estadística para Ingeniería y Ciencias. Cuarta Edición. México: Prentice Hall.
- ✓ Miller, J. &. (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Madrid: Prentice Hall.
- ✓ Montgomery, D. &. (2005). Probabilidad y Estadística Aplicadas a la Ingeniería. Segunda Edición. México: Editorial Limusa Wiley.
- ✓ Rand, D. &. (1992). Advanced Curing Procedures For Automotive Positive Plates. USA.
- ✓ Rand, D. &. (1992). The Curing -Or Killing- Of Lead-Acid Positives. California: Batteries International.
- ✓ Rusin, A. (1992). Composition and Properties of Lead Pastes. USA: Batteries International.

- ✓ Viñal, G. (1955). Storage Batteries. Cuarta Edición. New York: John Wiley & Sons, INC.

- ✓ Welsh, W. (1999). Estudio de la Influencia del Óxido de Plomo en los Parámetros de Rendimiento de las Baterías de Plomo Ácido de uso Automotriz. Guarenas: Acumuladores Duncan C.A.

APÉNDICES**6.1 APÉNDICE A. MÉTODOS DE ENSAYO EN LA FABRICACIÓN DE ACUMULADORES DE PLOMO ÁCIDO.****Apéndice A.1. Ensayo de Plomo Libre**

Esta ensayo tiene por objeto establecer el método de análisis a seguir en la determinación del contenido de plomo libre en óxido de plomo para acumuladores. Este método se basa en la propiedad del ácido acético de reaccionar con el monóxido de plomo para formar acetato de plomo en solución, el plomo metálico sedimenta y se separa por decantación.

Equipos e Instrumentos:

Balanza Analítica, cilindro Graduado de 50 ml, erlenmeyer de 250 ml, campana extractora de vapores, varilla agitadora de vidrio y espátula.

Materiales o Reactivos:

Acido acético glacial p.a (99.7%) y agua destilada.

Procedimiento Experimental:

1. Pesar exactamente 10 g de muestra en balanza analítica.
2. Transferir la muestra pesada a un erlenmeyer de 250 ml.
3. Añadir 20 ml de agua destilada y mezclar perfectamente hasta que toda la muestra se haya humedecido.
4. Añadir 30 ml de ácido acético, con agitación vigorosa.
5. Decantar el ácido, lavar la masa de plomo con agua y enjuagar con agua destilada 3 veces y finalmente compactar la masa.
6. Secar la masa de plomo en una estufa a (145 – 150) °C por 20 minutos.
7. Dejar reposar la masa de plomo hasta que alcance la temperatura ambiente.

8. Pesar la masa de plomo.

Expresión de los Resultados:

En este ensayo se debe multiplicar el peso del plomo seco por 10 y se obtiene el % de plomo libre en la muestra.

Apéndice A.2. Ensayo de Absorción de Ácido

Este método contempla los procedimientos a seguir para la determinación de la absorción del ácido sulfúrico en el óxido de plomo, el cual se basa en la titulación del ácido no consumido por la muestra durante el ensayo, con una solución estándar de hidróxido de sodio.

Equipos e Instrumentos:

Balanza analítica, tapones de goma N° 8, pipetas volumétricas de 10 ml, bureta de 50 ml, Thumbler (aparato especial para mezclar la muestra y reactivos durante 10 minutos, a 32 ± 1 °C) y termómetro de 100 °C con apreciación a 1 °C.

Materiales o Reactivos:

Ácido sulfúrico de 1.100 G.E. A 27 °C, hidróxido de sodio solución 1.0 N y fenolftaleína indicador al 0.5%

Procedimiento Experimental:

1. Calentar 100 ml de ácido sulfúrico de 1.100 g.e. a 32 ± 1 °C en un erlenmeyer de 500 ml.
2. Pesar exactamente 50 g de muestra y agregar lentamente al ácido.
3. Tapar el erlenmeyer y agite fuertemente el contenido para desbaratar las bolsas de óxido que se haya formado.

4. Colocar inmediatamente el erlenmeyer en el Thumbler y comenzar a mezclar por 10 minutos, a $32 \pm 1^\circ\text{C}$.
5. Retirar el erlenmeyer del mezclador y deje sedimentar por espacio de 2 minutos aproximadamente.
6. Destapar el erlenmeyer y filtrar.
7. Tomar 5 ml de filtrado y titularlos con una solución 1N de hidróxido de sodio utilizando fenolftaleína como indicador hasta que un color rosa aparezca en el punto final de la titulación.
8. Hacer un ensayo en blanco del ácido sulfúrico 1.100 GE.

Expresión de los Resultados:

$$(X - Y) \times N \times 19.6160 = \text{mg H}_2\text{SO}_4 / \text{g óxido}$$

Donde:

X = ml de NaOH gastados en el ensayo en blanco.

Y = ml de NaOH gastados en la titulación de la muestra.

N = Normalidad del Hidróxido de sodio.

Apéndice A.3. Ensayo Eléctrico de Capacidad de Reserva

Mediante este ensayo se determina el tiempo expresado en minutos, durante el cual un acumulador completamente cargado puede suministrar una corriente constante a una temperatura estándar, manteniendo un voltaje final especificado.

Equipos e instrumentos

Cargador de acumuladores eléctricos, densímetro con exactitud de $\pm 0,005$, dispositivo para medición del tiempo, con una resolución de 1s y una exactitud del $\pm 1\%$, termómetro con exactitud de $\pm 1^\circ\text{C}$ y probador de capacidad de reserva, con exactitud de $\pm 0,05\text{V}$ y exactitud en corriente de $\pm 1\% \text{ A}$.

Procedimiento

1. Cargar la muestra a ensayar al 1% de su rendimiento, con la finalidad de asegurar su completa carga, una vez culminado el proceso de formación.
2. Descargar la muestra $25 \text{ A} \pm 0,5 \text{ A}$, a una temperatura del electrolito de $27 \pm 3^\circ\text{C}$, hasta que el voltaje entre los bornes terminales sea equivalente a 1,75 V por celda, lo que equivale a 10,5 V en toda la batería, registrando el tiempo transcurrido en minutos desde que se inicio la descarga hasta que se alcanzo el valor de voltaje esperado y la(s) temperatura(s) de la(s) celda(s) central(es).
3. Verificar el requisito de requerimiento mínimo correspondiente a $(85 \pm 0,45)$ min.
4. Repetir hasta 3 veces en caso que no se obtengan los resultados requeridos al primer intento.

Expresión de los resultados

La Capacidad de Reserva, es expresa en minutos, de acuerdo al tiempo durante el cual transcurre la descarga hasta alcanzar la condición de voltaje. En caso de que los resultados no sean a 27°C se debe realizar una corrección de temperatura a los resultados obtenidos.

Apéndice A.4. Ensayo Eléctrico de Capacidad Nominal 20 horas

Mediante este ensayo se determina la capacidad indicada por el fabricante, expresada en Amperios por hora (Ah), resultante de someter al acumulador a una descarga continua, de acuerdo a una intensidad de corriente constante durante veinte (20) horas, hasta un voltaje mínimo especificado.

Equipos e instrumentos

Cargador de acumuladores eléctrico, densímetro con apreciación máxima de $\pm 0,005$, termómetro con exactitud ± 1 °C, descargador de intensidad constante con exactitud de $\pm 0,05$ V y con relación a la corriente una exactitud de $\pm 1\%$ A.

Procedimiento

1. Cargar la muestra a ensayar al 1% de su rendimiento, con la finalidad de asegurar su completa carga, una vez culminado el proceso de formación.
2. Descargar la muestra en ensayo a una intensidad constante de 2,5A en este caso, equivalente a la capacidad nominal (50 Ah) dividida entre 20h, hasta un voltaje de 1,75 V por celda, lo que corresponde a 10,5 V en todo el acumulador, a una temperatura de 27 ± 3 °C.
3. Registrar el tiempo que tarda en alcanzarse esta condición.
4. Multiplicar el número de horas transcurridas por la intensidad de corriente obtenida y a este resultado se le denomina capacidad en Ah.
5. Repetir los pasos anteriores hasta (3) tres veces en caso que no se alcance el requisito al primer intento.
6. Se registra el mayor valor de capacidad como resultado del ensayo

Expresión de los resultados

La Capacidad de Nominal 20 horas, es expresa en Ah, de acuerdo a la intensidad de corriente y al tiempo durante el cual transcurre la descarga hasta alcanzar la condición de voltaje.

Apéndice A.5. Ensayo de Rendimiento en el Arranque

Mediante este ensayo se determina la potencia durante el arranque, que puede suministrar el acumulador ya que, es la descarga expresada en Amperios a una temperatura dada, que puede generar un acumulador completamente cargado en un

tiempo definido hasta un voltaje mínimo especificado. En este caso la temperatura del ensayo es de 75°C porque se trata de una prueba complementaria a los ensayos de ciclo SAE.

Equipos e instrumentos

Cargador de acumuladores eléctricos, termómetro con exactitud de ± 1 °C, dispositivo para medición del tiempo con una resolución de 0,2 s y una exactitud del $\pm 1\%$ y finalmente un equipo descargador de alto amperaje, con una resolución de 1A y una exactitud de $\pm 1\%A$ en corriente medida y en relación a la diferencia de potencial con una exactitud de $\pm 0,05$ V.

Procedimiento

1. Descargar la muestra en ensayo al valor indicado en la etiqueta del producto.
2. Medir el voltaje final una vez transcurridos, como máximo 30 segundos desde el inicio del proceso de descarga.
3. Verificar el requisito de voltaje, el cual al ser menor a 7,2V en toda la batería, se establece que no cumple con el requerimiento mínimo para superar esta prueba.

Expresión de los resultados

La prueba de rendimiento en el arranque, es expresa en voltios, que puede generar un acumulador completamente cargado en un tiempo definido hasta un voltaje mínimo especificado.

Apéndice A.6. Ensayo de Ciclos SAE J-240

Mediante este ensayo se determina la vida útil de la batería, expresada en número de ciclos, en los cuales el acumulador se somete a una serie de cargas y descargas continuas hasta alcanzar una condición específica de voltaje, en condiciones extremas de temperatura.

Equipos e instrumentos

Cargador de acumuladores eléctrico, Termómetro con exactitud ± 3 °C, Descargador de intensidad constante con exactitud de $\pm 0,03$ V y con relación a la corriente una exactitud de $\pm 0,1$ A.

Procedimiento

1. Sumergir la muestra en un baño de agua a 75 °C
2. Descargar la muestra a una intensidad de corriente constante de 25 A durante un tiempo de 4 minutos.
3. Cargar la muestra a una intensidad de corriente de 25 A durante un tiempo de 10 minutos.
4. Dejar reposar durante 1 segundo.
5. Repetir los pasos 2,3 y 4 hasta alcanzar 430 ciclos de cargas y descargas continuas, lo cual ocurre en aproximadamente 100 horas
6. Dejar en circuito abierto o reposo la muestra durante 66 horas. En este paso han transcurrido aproximadamente 7 días.
7. Realizar la prueba de rendimiento en el arranque a esta temperatura de 75 °C.
8. Registrar el voltaje de corte de la prueba
9. Realizar nuevamente el procedimiento partiendo del paso 1, en caso de que el voltaje del ensayo de rendimiento en el arranque sea mayor a 7,2V, de lo contrario el número de ciclos de vida del acumulador ha finalizado.

Expresión de los resultados

La vida útil se expresa en número de ciclos alcanzados por el acumulador de acuerdo a la prueba de rendimiento en el arranque, la cual determina cuando culminan los ciclos de cargas y descargas.

6.2 APÉNDICE B. CÁLCULOS TIPO

Apéndice B.1. Cálculo de variables estadísticas para mediciones, en el ensayo de rendimiento en el arranque. Baterías 65-900

1. Media o promedio (Muestra 2).

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n Xi}{n}$$

$$\overline{RA} = \frac{\sum_{i=1}^3 RAi}{3} = \frac{(7,44 + 7,16 + 7,38)V}{3} = 7,32V$$

2. Desviación Estándar (Muestra 2).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Yi - \bar{Y})^2}{n-1}}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{(7,44V - 7,32V)^2 + (7,16V - 7,32V)^2 + (7,38V - 7,32V)^2}{3-1}} = 0,15V$$

3. Coeficiente de Variación (Muestra 2).

$$CV = \frac{\sigma}{RA} * 100 = \frac{0,15V}{7,32V} * 100 = 2,01\%$$

Apéndice B.2. Desarrollo del ANOVA

El ANOVA consiste en comparar si los valores e un conjunto de datos numéricos son significativamente distintos a los valores de otro o mas conjunto de datos. Los valores típicos de este análisis de presentas en la Tabla N° 24.

Tabla N° 24. Datos típicos del ANOVA de un solo factor

TRATAMIENTO (nivel)	OBSERVACIONES				TOTALES	PROMEDIOS
1	Y_{11}	Y_{12}	...	Y_{1n}	Y_1	\bar{Y}_1
2	Y_{21}	Y_{22}	...	Y_{2n}	Y_2	\bar{Y}_2
.
.
.
a	Y_{a1}	Y_{a2}	...	Y_{an}	Y_a	\bar{Y}_a
-	-	-	-	-	$Y_{..}$	$\bar{Y}_{..}$

Donde:

Y: Valor de la observación

n: Número de Réplicas por Nivel

a: Número de Factores

$Y_{..}$: Suma de los Totales de cada Nivel

$\bar{Y}_{..}$: Suma de los Promedios de cada Nivel

El objetivo fue probar la hipótesis apropiada con respecto a los efectos de los tratamientos y hacer una estimación de ellos. Para probar la hipótesis se supuso que los errores del modelo son variables aleatorias independientes con distribución normal, con media cero y varianza σ^2 . Se supone que esta última es constante para todos los niveles del factor.

A continuación de muestra el modelo de tabla utilizada a lo largo de esta investigación:

Tabla N° 25. Resultados del ANOVA de un solo factor

FUENTE DE VARIACION	Grados de Libertad	Suma de los Cuadrados (SS)	Cuadrados Medios (MS)	F _{calculado}
MUESTRA	a-1	SS _{tratamiento}	MS _{tratamiento}	$\frac{MS_{tratamiento}}{MS_{error}}$
Error	a(n-1)	SS _{error}	MS _{error}	--
Total	an-1	SS _{total}	--	--

Para los análisis de varianza aplicados en este trabajo, se utilizó un límite de confianza del 95%, lo cual corresponde a un $\alpha = 0,05$.

Apéndice B.3. Cálculos tipo el ANOVA

Cálculos realizados para el ensayo de capacidad 20 horas en baterías modelo 65-900.

- Suma de cuadrados de los tratamientos

$$SS_{tratamiento} = 3 \sum_{i=1}^3 (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2 = 441,30$$

- Suma de cuadrados del error

$$SS_{error} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2 = 262,80$$

- Suma total de cuadrados

$$SS_{total} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (Y_{ij} - \bar{Y})^2 = 704,10$$

- Cuadrado medio de los tratamientos

$$MS_{tratamiento} = \frac{SS_{tratamiento}}{a - 1} = 220,60$$

- Cuadrado medio del error

$$MS_{error} = \frac{SS_{error}}{a(n - 1)} = 52,60$$

- Valor de $F_{calculado}$ (F_o)

$$F_o = \frac{MS_{tratamiento}}{MS_{error}} = 4,20$$

Ahora para obtener el valor del $F_{tabulado}$, se usan las Tablas Estadísticas de Distribución F, donde $\alpha = 0,05$ y los grados de libertad del numerador y denominador. Con estos valores se lee el $F_{tabulado}$ de las tablas, el cual corresponde al valor de 3,74 y se compara con el $F_{calculado}$.

Si $F_{calculado} > F_{tabulado}$ Se rechaza la hipótesis nula, en caso contrario se acepta.

6.3 APÉNDICE C. RESULTADOS OBTENIDOS

Tabla N° 26. Resultado de los ensayos de capacidad de reserva, capacidad 20 horas y rendimiento en el arranque en baterías 65-900

MUESTRA	CR (min)	C20 (Ah)	RA (V)
1	98,01	38,69	7,06
	95,20	53,50	7,16
	107,62	55,84	--
	118,95	--	--
	115,57	--	--
2	116,50	57,11	7,44
	125,43	62,65	7,16
	117,88	62,43	7,38
	118,32	--	--
	126,47	--	--
3	126,15	36,29	7,43
	131,53	48,13	7,34
	134,00	--	7,47
	115,23	--	--
	105,87	--	--

Tabla N° 27. Resultado de los ensayos de capacidad de reserva, capacidad 20 horas y rendimiento en el arranque en baterías 24-900

MUESTRA	CR (min)	C20 (Ah)	RA (V)
1	143,55	70,44	7,70
	144,20	67,13	7,39
	139,35	66,61	7,35
	139,28	--	--
	144,55	--	--
2	146,83	68,38	7,96
	150,10	65,38	7,53
	150,12	70,42	7,58
	149,50	--	--
	157,32	--	--
3	132,28	68,09	7,67
	150,50	65,01	7,40
	127,37	72,24	
	149,29	--	--
	151,42	--	--
4	147,95	70,42	7,76
	140,29	67,74	7,72
	134,29	76,93	7,57
	143,15	--	--
	127,88	--	--

Tabla N° 28. Resultados del ensayo de ciclos de vida útil en baterías 65-900

MUESTRA	Número de Ciclos de Vida
1	1611
	1351
2	2753
	3010
3	2023
	1795

6.4 APÉNDICE D. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EVALUACIÓN Y DESEMPEÑO DE LOS ACUMULADORES DE PLOMO ÁCIDO.

Apéndice D.1. Densímetro Digital Anton Paar DMA 35N: Instrumento utilizado para medir la gravedad específica o densidad relativa del electrolito en las baterías. Corrige el valor de la medición a 27°C.

A continuación se presentan las características de este equipo:



Figura N° 43. Densímetro digital Anton Paar DMA 35 N.

Tabla N° 29. Error Máximo Permitido y Resolución del Densímetro Anton Paar DMA 35 N.

	Densidad (g/cm ³)	Temperatura (°C)
Error Max. Permitido	0,0005	0,1
Resolución	0,0001	0,1

Apéndice D.2. Data Logger GL200: Es un equipo que permite registrar datos de voltaje y temperatura en el acumulador. En este caso es empleado en la etapa de carga o formación para realizar el monitoreo de la temperatura y el voltaje total del acumulador, además de las temperaturas de las placas positivas durante la etapa de curado. En la Figura No 44 y en la Tabla N° 30 se presentan las características de este equipo.



Figura N° 44. Equipo Data Logger GL200

Tabla N° 30. Error máximo permitido y resolución del Data Logger.

	Voltaje	Temperatura (°C)
Error Max. Permitido	0,001	0,1
Resolución	0,001	0,1

Apéndice D.3. Multímetro digital Fluke 787: Es una herramienta manual de operación utilizada para medir parámetros eléctricos y suministrar corriente estacionaria. Posee modalidades para la medición de la intensidad, la resistencia y el voltaje que circula a través de un circuito.



FiguraN° 45. Multímetro digital Fluye 787

Tabla N° 31. Error Máximo Permitido y Resolución del Multímetro Digital Fluye

787

	Densidad (g/cm^3)
Error Max. Permitido	0,1% + 1 dígito significativo
Resolución	0,001

Apéndice D.4. Balanza Digital: Instrumento que permite la medición de la masa de forma directa, reportando el resultado en diferentes. En la Figura N° 46 y en la Tabla N° 32 se presentan las características de la misma.



Figura N° 46. Balanza Digital

Tabla N° 32. Error Máximo Permitido y Resolución de la Balanza Digital.

	Masa (g)
Error Max. Permitido	0,001
Resolución	0,001

Apéndice D.5. Probador de Carga y Descarga LCN: Es un equipo encargado de suministrar cargas o descargas a baterías. Se encuentra conectado a un PC, mediante el cual permite almacenar programas y monitorear los datos durante el ensayo.



Figura N° 47. Probador de Carga y Descarga L.C.N. /BITRODE